

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE JIJEL
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Mémoire

Présentée pour obtenir le diplôme de magistère en
Physique des matériaux
Option : semi-conducteur

PAR

Karima RAMDANE

THEME

Elaboration et Caractérisation des Poudres

$KNbO_3$ ET $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$

Soutenue le ... / 06 / 2005

Devant les jury :

Président : R. HALIMI

Rapporteur : N. BOUTAOUI

Examineurs : A. BOUABELLOU

A. BENABBES

N. BRIHI

Prof. Univ. Constantine.

MC. Univ. Jijel.

Prof. Univ. Constantine.

MC. Univ. Jijel.

MC. Univ. Jijel.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'étude de matériaux de la faculté de science de l'université de Jijel.

Je suis très reconnaissante à monsieur *N. Boutaoui* maître de conférence à l'université de Jijel d'avoir accepté de diriger cette thèse, j'ai beaucoup apprécié son soutien pendant ces années, ces conseils ont été très enrichissants, je mesure la chance d'avoir bénéficié de ses compétences et de sa grande expérience.

J'adresse mes sincères remerciements à monsieur *R. Halimi* professeur à l'université de Constantine pour les moyens mis à notre disposition, je le remercie également d'avoir accepté de présider ce jury.

J'ai un grand plaisir à remercier monsieur *A. Benabbes* maître de conférence à l'université de Jijel pour être toujours intéressé à ces travaux. Je le remercie pour son aide aussi bien scientifique Ses précieux conseils ont été très utiles durant ces derniers mois. Je le remercie également d'avoir accepté d'examiner ce travail.

J'exprime mes vifs remerciements à monsieur *A. Bouabellou* professeur à l'université de Constantine d'avoir accepté d'examiner ce travail.

J'adresse mes respectueux remerciements à monsieur *N. Brihi* maître de conférence à l'université de Jijel pour son aide et encouragement, Je le remercie également d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie sincèrement monsieur *N. Bounar* maître assistant au laboratoire LMEB pour son aide et soutien moral et matériel.

Je remercie également monsieur *A. Belfritasse* maître de conférence au laboratoire de la physique théorique -université de Jijel- pour son aide.

Un grand merci à toutes les personnes qui m'on soutenu durant ces années.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de se modeste travail.

Table de matières

Introduction générale	1
-----------------------	---

Chapitre I : Ferroélectricité, pérovskite

I-1. La ferroélectricité

I-1-1 définition	3
I-1-2 transition de phase d'un ferroélectrique	4
I-1-3 domaines ferroélectriques	5
I-1-4 polarisation d'un matériau ferroélectrique	5

I-2. Structure pérovskite

I-2 -1 définition	9
I-2 -2 critères de stabilité	10
I-2 -3 dépendances de la pérovskite par la température	10
I-2 -4 origines de la ferroélectricité	11

Chapitre II : propriétés physiques des cristaux KNbO_3

II-1 propriétés structurales	13
II-1-1 structure à température ambiante	13
II-1-2 transitions de phase structurales	14
A- transition cubique – tétragonale	15
B- transition tétragonale – orthorhombique	16
C- transition orthorhombique – rhomboédrique	17
II-2. Propriétés élastiques	20
II-3. Propriétés piézoélectriques	21
II-4. Polarisation spontanée	22
II-5. Constantes diélectriques	23
II-6. Propriétés optiques	26
II-6-1 indices de réfraction	26
II-6-2 absorption optique, domaine de transparence.	29
II-6-3 propriétés électrooptiques linéaires	30

II-6-4 propriétés optiques linéaires	31
--------------------------------------	----

II- 7. Solutions solides à base du KNbO_3

II-7-1 Introduction.	33
II-7-2 Définition.	33
II-7-3 Diagramme de phase structurale.	33
II-7-4 Paramètres de la maille élémentaire	34
II-7-5 Transition de phase structurale	35

Chapitre III : Méthodes de synthèse et de caractérisation.

III-1. Méthodes de synthèse

III-1-1 réaction à l'état solide	37
III-2-2 synthétisation à partir des solutions	38

III-2. Élaboration des poudres

III-2-1 Introduction	41
III-2-2 Diagramme de phase	41
III-2-3 Volatilisation de K_2O à partir du KNbO_3	42
III-2- 4 Procédure expérimentale	42

III-3. Caractérisation structurale des poudres élaborées

III-3-1 Définition	43
III-3-2 Production des rayons x	44
III-3-3 Diffraction des rayons x	46
III-3- 4 Intensité du faisceau diffracté	47
III-3- 5 Principe de la méthode des poudres	47
III- 3-6 Diffractomètre de Bragg- Brentano	48
III- 3- 7 Interprétation des diffractogrammes de poudres	50
III-3-7-1 Indexation	50
III-3-7-2 Identification	51
III-3-7-3 problèmes d'identification	51
III-3-8 affinement de structure par Rietveld	52

III-4. Caractérisation microstructurale des poudres

III-4-1 Introduction	.53
III-4-2 Appareillage	54
III- 4-4 contrastes	-54

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV-2 Etude structurale des poudres élaborées

IV- 1- 1 Enregistrement des diagrammes de diffraction	56
IV- 1- 2 analyse des diagrammes de diffraction	.56
IV- 1- 2- 1 Digramme de diffraction de la phase KNbO_3	.56
IV- 1- 2- 2 Digrammes de diffraction des phases $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$	57
IV- 1- 3 Indexation de diagramme de diffraction	59
IV- 1- 4 Affinement préliminaire des paramètres de maille	.60
IV- 1- 5 Affinement de la structure par la méthode Rietveld	60
IV- 1- 6 Résultats obtenus par l'affinement Rietveld et discussion	.62
IV- 1- 6- 1 Diagrammes de Rietveld	62
IV- 1- 6- 2 facteurs de reliabilité pour l'affinement Rietveld	66
IV- 1- 6- 3 Données de l'affinement Rietveld	66
IV- 1- 6- 4 Paramètres de maille	67
IV- 1- 6- 5 Coordonnées atomiques	70
IV- 1- 6- 6- Description de la structure et discussion	71
IV-2 Etude microstructurale des poudres élaborées	78
IV-2-1 Contraste topographique	79
IV-2-2 analyse par rayon x	81
Conclusion générale	86
Références	88

Liste des figures

Chapitre I

1- Variation de ε_r en fonction de T d'un ferroélectrique.....	5
2- Domaines ferroélectriques.....	6
3- Boucle d'hystérésis.....	7
4- Arrangement des composés ABO_3 selon les rayons ioniques A et B.....	8
5- Maille élémentaire d'une pérovskite cubique.....	9
5-réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6	9
6- Variation de la symétrie d'une pérovskite par la température.....	11
7- Déplacement atomique dans une pérovskite.....	12

Chapitre II

1- Éléments de symétrie du système A_{mm2}	14
2- Les différentes symétries de la maille $KNbO_3$ avec la direction de.....	19
3- Variation des paramètres de maille avec la température.....	19
4- Variation du volume de la maille élémentaire avec la température.....	20
5- Variation de la polarisation spontanée en fonction de T.....	23
6- Constantes diélectriques de $KNbO_3$	25
7- Indicatrice pour un cristal biaxe.....	27
8- Variation des indices principaux de réfraction avec la température.....	28
9- Spectre d'absorption.....	29
10- Domaine de transparence.....	30
11- Diagramme de phase structurale du système $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$	34
12- Variation des paramètres de maille du système $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$	35
13- Transition de phase structurale dans quelques composés $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$	36

Chapitre III

1- Différentes étapes de la réaction à l'état solide.....	39
2- Diagramme de phase binaire du système $K_2O-Nb_2O_5$	41
3- Volatilisation du K_2O à partir du $KNbO_3$	42
4- Énergie des rayons x en fonction de la longueur d'onde.	44
5- Tube à rayons x	45
6- Spectre d'émission de rayon x	45
7- Diffraction des rayons x	46
8- Appareillage de la méthode des poudres.....	48
9- Définition des angles dans le montage de Bragg – Brentano	49
10- Montage $\theta-\theta$ et $\theta-2\theta$	49
11- Indexation des pics	50
12- Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.....	55

Chapitre IV

1- Diagramme diffraction de la phase $KNbO_3$	57
2- Diagramme diffraction des phases $(K_{1-x}Na_x) NbO_3$	58
3- Diagramme de Rietveld de la phase $KNbO_3$	62
4- Diagramme de Rietveld de la phase $(K_7Na_3) NbO_3$	63
5- Diagramme de Rietveld de la phase $(K_6Na_4) NbO_3$	63
6- Diagramme de Rietveld de la phase $(K_5Na_5) NbO_3$	64
7- Diagramme de Rietveld de la phase $(K_4Na_6) NbO_3$	64
8- Diagramme de Rietveld de la phase $(K_3Na_7) NbO_3$	65
9- Diagramme de Rietveld de la phase $(K_2Na_8) NbO_3$	65
10- Variation du paramètre de maille a en fonction de x.....	68
11- Variation du paramètre de maille b en fonction de x.....	68
12- Variation du paramètre de maille c en fonction de x.....	69
13- Variation du volume de maille V en fonction de x	69
14- structure de la phase $KNbO_3$	76
15- projection de la structure suivant la direction [100].....	77

16- projection de la structure suivant la direction [001].....	77
17- Environnement des atomes de potassium (sodium).....	78
18- Environnement des atomes Niobium.....	78
19- photographie par MEB de KNbO_3	79
20- photographie par MEB de $(\text{K}_{0.7}\text{Na}_{0.3})\text{NbO}_3$	79
21- photographie par MEB de $(\text{K}_{0.6}\text{Na}_{0.4})\text{NbO}_3$	80
22- photographie par MEB de $(\text{K}_{0.4}\text{Na}_{0.6})\text{NbO}_3$	80
23- photographie par MEB de $(\text{K}_{0.3}\text{Na}_{0.7})\text{NbO}_3$	81
24- spectre EDAX de KNbO_3	82
25- spectre EDAX de $(\text{K}_{0.7}\text{Na}_{0.3})\text{NbO}_3$	82
26- spectre EDAX de $(\text{K}_{0.6}\text{Na}_{0.4})\text{NbO}_3$	82
27- spectre EDAX de $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$	83
28- spectre EDAX de $(\text{K}_{0.4}\text{Na}_{0.6})\text{NbO}_3$	83
29 - spectre EDAX de $(\text{K}_{0.3}\text{Na}_{0.7})\text{NbO}_3$	83

Liste des tableaux

Chapitre II

1- Propriétés cristallographiques de KNbO_3 à température ambiante.....	13
2- Déplacements atomiques à $t = 270\text{ }^\circ\text{C}$	15
3- Déplacements atomiques à $t = 22\text{ }^\circ\text{C}$	16
4- Déplacements atomiques à $t = -43\text{ }^\circ\text{C}$	17
5- Propriétés cristallographiques des différentes symétries	18
6- Constantes élastiques de KNbO_3 à la température ambiante	21
7- Coefficients piézoélectriques de KNbO_3	22
8- Polarisation spontanée des cristaux KNbO_3	23
9- constantes diélectriques de KNbO_3	24
10- Indices de réfraction des cristaux KNbO_3 à la température ambiante	28
11- Coefficients électrooptiques des cristaux KNbO_3	31
12- Coefficients non linéaires des cristaux KNbO_3	32

Chapitre III

13- chimie douce des poudre KNbO_3	40
---	----

Chapitre IV

1- indexation de la phase KNbO_3	59
2- conditions de travail pour l'affinement Rietveld	61
3- facteurs de reliabilité	66
4- paramètres de profile	66

5- donnée de l'affinement Rietveld	67
6- paramètres de maille des composés $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$	67
7- paramètres atomiques dans les structures $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$	71
8- $KNbO_3$: distances (Å), angles (°) dans les octaèdres NbO_6	72
9- $(K_{0.7}Na_{0.3})NbO_3$: distances (Å), angles (°) dans les octaèdres NbO_6	72
10- $(K_{0.6}Na_{0.4})NbO_3$: distances (Å), angles (°) dans les octaèdres NbO_6	73
11- $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$: distances (Å), angles (°) dans les octaèdres NbO_6	73
12- $(K_{0.4}Na_{0.6})NbO_3$: distances (Å), angles (°) dans les octaèdres NbO_6	73
13- $(K_{0.3}Na_{0.7})NbO_3$: distances (Å), angles (°) dans les octaèdres NbO_6	74
14- $(K_{0.2}Na_{0.8})NbO_3$: distances (Å), angles (°) dans les octaèdres NbO_6	74
15- barycentre des charges O^{2-} dans un octaèdre	74
16- pourcentage massique et atomique des phases élaborées	85
17- Stoechiométrie des phases élaborées	86

Introduction générale

Introduction générale

Les matériaux jouent un rôle déterminant dans notre société, dans la plus part des domaines de la technologie moderne ; les perfectionnements dans le rendement et la rentabilité des systèmes sont souvent limitées par les propriétés des matériaux disponibles. Une connaissance de leurs propriétés macroscopiques permet dans une certaine mesure une utilisation plus rationnelle de ceux-ci. Toute fois, si l'on veut comprendre et prévoir le comportement des matériaux, il faut nécessairement relier leurs propriétés macroscopiques à la structure élémentaire de la matière car ils sont contrôlés par la nature des liaisons chimiques, l'arrangement atomique, et la microstructure.

L'utilisation des matériaux dépend également de leur disponibilité, de leur coût, de leur facilité de mise en forme, et de leur compatibilité avec l'environnement. Le but recherché est toujours de parvenir à concevoir et ensuite à élaborer, à partir de connaissance des propriétés physiques fondamentales des matériaux répondant aux spécifications prévues pour une application déterminée.

Certaines propriétés dérivent directement de l'arrangement des atomes et de la nature des liaisons, c'est le cas notamment de la diélectricité.

Les propriétés diélectriques des matériaux sont parmi celles qui sont étudiées depuis l'antiquité, elles connaissent par ailleurs un développement considérable au cours des dernières années et contribuent de manière notable à la conception des circuits intégrés, un certain nombre de cristaux diélectriques présentent la propriété d'être ferroélectriques

Les ferroélectriques sont souvent appelés matériaux intelligents vu la mixture unique des propriétés qu'ils possèdent : diélectricité, piézoélectricité, pyroélectricité, et optique excellentes, donc ils peuvent donc générer un signal de sortie (output) très utile pour un signal d'entrée (input) simple.

Depuis de nombreuses années, les oxydes ferroélectriques de structure pérovskite sont de loin les plus étudiés. Deux raisons peuvent expliquer cet état de fait : la première réside dans la grande flexibilité des substitutions ioniques envisageables et la seconde dans la simplicité de cette structure. Il est ainsi possible d'une part de modifier aisément les propriétés physiques de ces composés, d'autre part d'envisager des interprétations théoriques.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à cette dernière famille des oxydes ferroélectriques de structure pérovskite représentée par la phase du niobate de potassium ($KNbO_3$), qui est l'un des membres les plus étudiés dans cette classe à cause de ses propriétés optiques non linéaire électrooptiques et piézoélectriques excellentes. Il est considéré comme un matériau prometteur pour les applications optiques : génération de la seconde harmonique, systèmes de stockage holographiques... etc. Nous nous sommes consacré à l'étude de l'évolution structurale et la stabilité de $KNbO_3$ et quelques composés de la solution solide ($K_{1-x}Na_x$) NbO_3 .

Dans le premier chapitre nous avons essentiellement décrit la propriété ferroélectrique dans certains matériaux ainsi que le phénomène d'hystérésis qui régit cette propriété. Nous avons ensuite clôturé ce chapitre par la présentation des déterminations générales sur la structure pérovskite.

Le deuxième chapitre a été consacré à la présentation des propriétés physiques principales du $KNbO_3$ en liaison avec sa symétrie cristallographique, on résume aussi les propriétés structurales de la solution solide de substitution ($K_{1-x}Na_x$) NbO_3 .

Dans le troisième chapitre nous avons résumé toutes les méthodes de synthèse déjà appliquées pour la préparation du $KNbO_3$ (sèche et humide), il contient aussi la partie expérimentale consacrée à l'élaboration des échantillons. Un bref résumé sur la méthode des poudres a été donné comme méthode utilisée pour l'étude structurale des poudres élaborées, la fin du chapitre a été consacré à la description des équipements lourds (microscope électronique à balayage et diffractomètre) ayant servi à l'étude structurale et microstructurale des échantillons.

Le quatrième chapitre englobe tous les résultats obtenus et les interprétations.

En terminant avec une conclusion générale et perspective.

Chapitre I

Ferroélectricité

Pérovskite

I-1 La ferroélectricité

Les ferroélectriques forment un groupe des matériaux de l'électronique avancé qui possède une mixture unique des propriétés : élastique, diélectrique, piézoélectrique, pyroélectrique et électrooptique, on les appelle aussi matériaux intelligents ou fonctionnels. Leur intérêt apparaît dans leur capacité d'absorber et de restituer l'énergie électrique, cette propriété les rend utilisables dans plusieurs domaines d'applications électroniques et optiques : diélectrique pour condensateurs, régulateurs de tension....etc. par des substitutions ioniques appropriées on peut transporter leurs utilisations à des conditions praticables (rendre la température de Curie proche de la température ambiante).

I-1-1 Définitions

- **Pyroélectricité**

Un matériau pyroélectrique présente une polarisation électrique spontanée (ou moment dipolaire permanent) microscopique en l'absence d'un champ électrique ou contrainte mécanique extérieurs.

- **Ferroélectricité**

Les cristaux ferroélectriques forment un sous groupe des matériaux pyroélectriques ; de plus la direction de la polarisation électrique peut être réorientée ou même renversée sous l'action d'un champ électrique externe. Dans l'état ferroélectrique le barycentre de charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives. L'origine de la polarisation électrique peut être décrite par la contribution de plusieurs mécanismes :

$$P_t = P_e + P_i + P_o + P_c$$

P_e : Polarisation électronique dû à la distorsion de la densité électronique.

P_i : Polarisation ionique dû à la déformation élastique des bandes ioniques.

P_o : Polarisation par orientation dû à des échanges dans l'orientation des moments dipolaires permanents.

P_c : Polarisation par des charges d'espace dû à la séparation spatiale des charges dans le matériau.

La compréhension et la caractérisation des phénomènes mise en jeu dans un matériau ferroélectrique comportent plusieurs aspects :

- La réponse du matériau au champ électrique caractérisée par des mesures de la constante diélectrique et par des mesures de la polarisation en fonction du champ appliqué.
- Mécanisme de réorganisation des positions atomiques occupées.
- Etude des symétries nécessaires à l'existence de ce type de caractère.

I-1-2 Transition de phase et point de Curie d'un ferroélectrique

A une température bien définie appelée *température de transition* ou *température de Curie* T_C ; le matériau ferroélectrique subit une transition de phase d'un état des basses températures polarisé (ferroélectrique) vers un état des hautes températures où la polarisation spontanée disparaît (paraélectrique), l'agitation thermique tend à détruire l'ordre ferroélectrique par augmentation de la symétrie du cristal.

Au voisinage de la température de transition certaines propriétés physiques d'un ferroélectrique (comme l'élasticité, piézoélectricité, et les propriétés optiques) subissent des grandes anomalies, ces anomalies constituent le principe de base de plusieurs applications.

Au point de Curie la permittivité diélectrique relative (constante diélectrique)

$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$ atteint une valeur maximale, elle décroît rapidement dans la phase paraélectrique

où elle suit une loi de Curie-Weiss [1] :

$$\varepsilon_r = \left(1 + \frac{C}{T - T_0} \right)$$

C : constante de Curie

T_0 : Température de Curie-Weiss.

T : température absolue

Cette transition ferroélectrique-paraélectrique peut être de type ordre-désordre où displacif suivant que la transition est associée à la mise en ordre des ions dans la maille (réarrangement des ions) ou au déplacement d'une sous structure complète d'un type des ions par rapport à une autre sous structure.

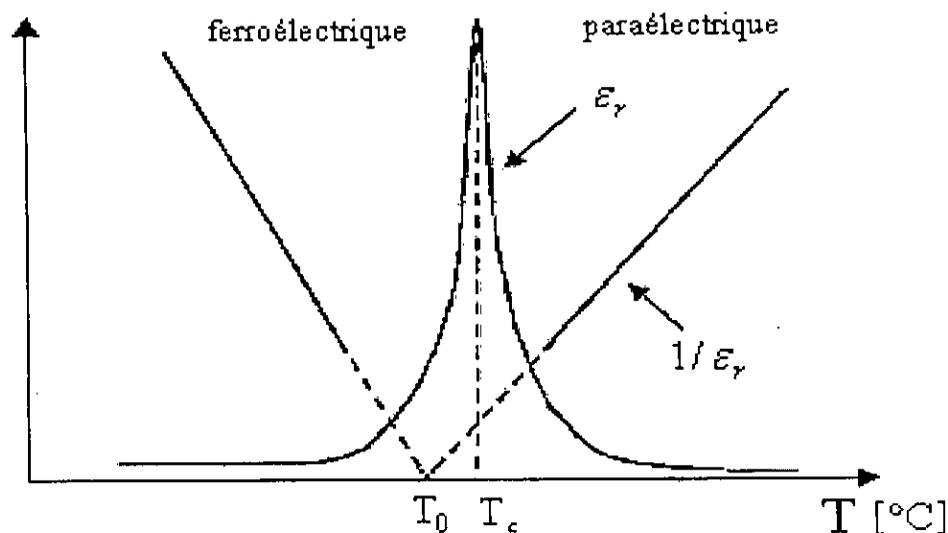


Figure I-1 : variation de ϵ_r , en fonction de T d'un ferroélectrique

I-1-3 Domaines ferroélectriques

Un cristal ferroélectrique est généralement formé de régions dans les quelles les dipôles électriques sont orientés de façon unidirectionnelle, chaque région appelée *domaine* présente donc une polarisation spontanée homogène est uniforme (figure I-2), les dimensions d'un domaine est de l'ordre de $10\mu\text{m}$ à $100\mu\text{m}$ [2], la polarisation résultante du cristal (macroscopique) présente la somme géométrique des vecteurs polarisation des différents domaines ; elle est faible où même nulle par compensation. La frontière entre deux domaines présente un *mur de domaine*.

I-1-4 Polarisation d'un matériau ferroélectrique

En l'absence d'un champ électrique externe ; les domaines ferroélectriques sont orientés aléatoirement ; le matériau ferroélectrique n'a aucune polarisation macroscopique $(E, P) = (0, 0)$, Lorsqu'on applique un champ électrique externe ; les domaines dont la direction de polarisation est voisine de celle du champ appliqué vont croître en volume au détriment des autres domaines moins favorablement orientés, au fur et à mesure avec l'augmentation de l'intensité du champ appliqué ; l'échantillon devient lui-même un seul domaine, on obtient à cette intensité une saturation de polarisation

(E_s, P_s) , En décroissant l'intensité du champ appliqué, la polarisation décroît, à champ nul il demeure une polarisation P_r : c'est la polarisation rémanente $(0, P_r)$, à fin de rendre le matériau non polarisé ; il faut appliquer un champ d'intensité E_c en sens opposé: c'est le champ coercitif $(E_c, 0)$.

La variation de la polarisation en fonction du champ appliqué se décrit par un cycle d'hystérésis pour des températures inférieures à T_c (figure I-3)

On rencontre la ferroélectricité dans quelques structures cristallines, chacune de ces structures possède un mécanisme responsable à ce phénomène, de nombreux ferroélectriques sont des *pérovskites*.

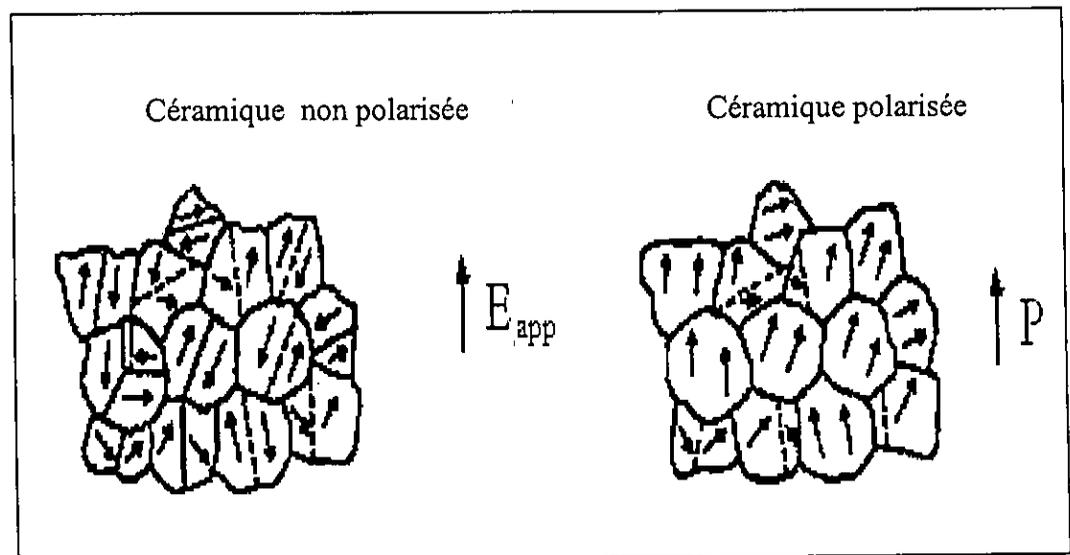


Figure I-2 : domaines ferroélectriques

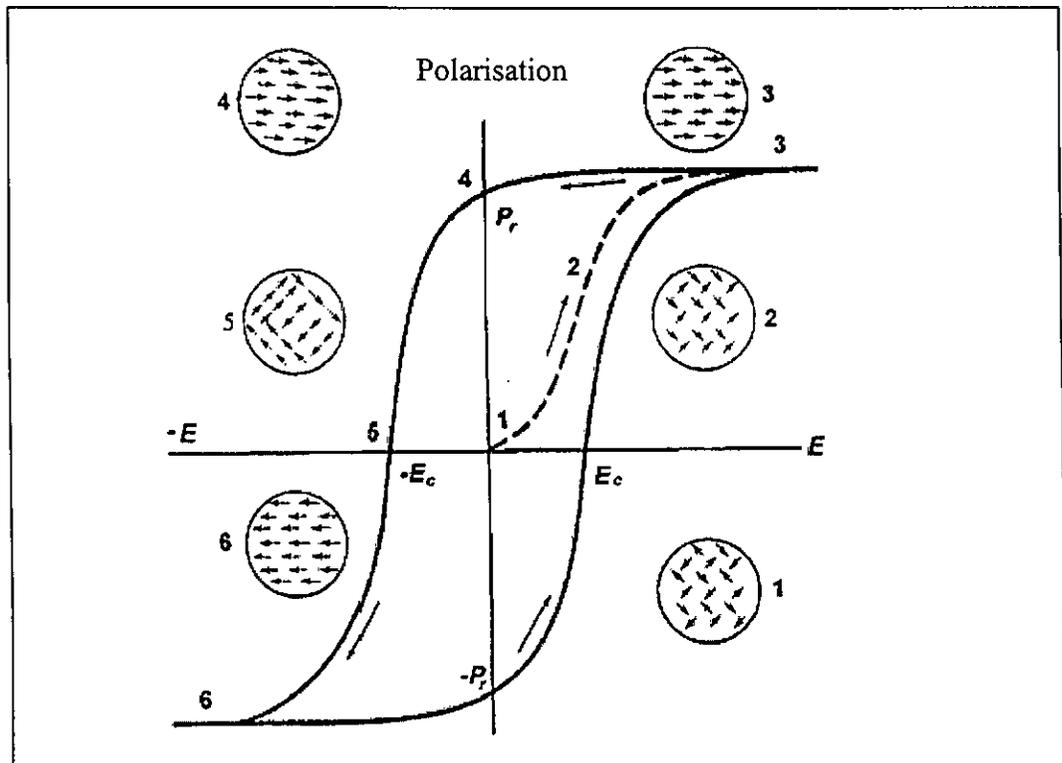


Figure I-3 : boucle d'hystérésis [3]

I - 2 Structure pérovskite

Les pérovskites forment une large famille des céramiques cristallines possédant un même arrangement atomique qui dérive son nom de celui d'un minéralogiste Russe le découvreur du premier minéral de cette famille : le titanate de calcium " CaTiO_3 ", les pérovskites sont les minéraux les plus abondants sur terre.

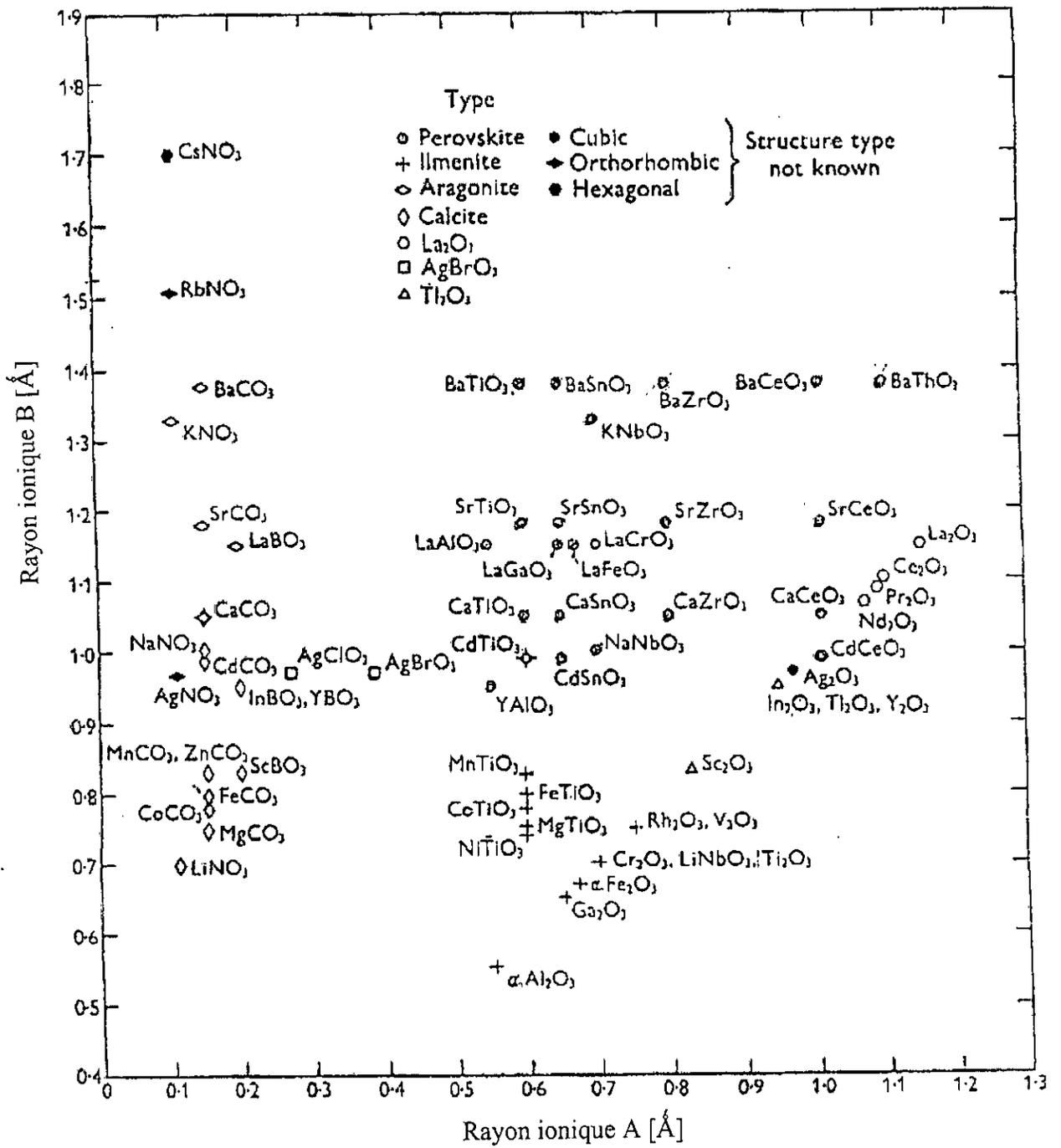


Figure I- 4 : Arrangement des composés ABO_3 selon les rayons ioniques A et B [4]

I-2-1 Définition

La structure pérovskite idéale correspond à la formule générale ABX_3 où A et B sont des cations métalliques alors que l'espèce X est un anion non métallique généralement de l'oxygène mais on trouve aussi certains halogènes : le fluore, le brome, ...etc.

Dans le cas d'une symétrie cubique (structure idéale) les cations A sont situés aux sommets du cube, les cations B au milieu du cube, et les atomes d'oxygène au centre des faces (figure I-5), chaque cation A est entouré par 12 oxygènes alors que le cation B est entouré par 6 oxygènes, elle peut être vue comme un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres BO_6 reliés entre eux par les sommets et entourés par les cations A (chaque ion A est entouré par huit octaèdres).

Positions atomiques :

$$A : (0, 0, 0)$$

$$B : (1/2, 1/2, 1/2)$$

$$O : (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2)$$

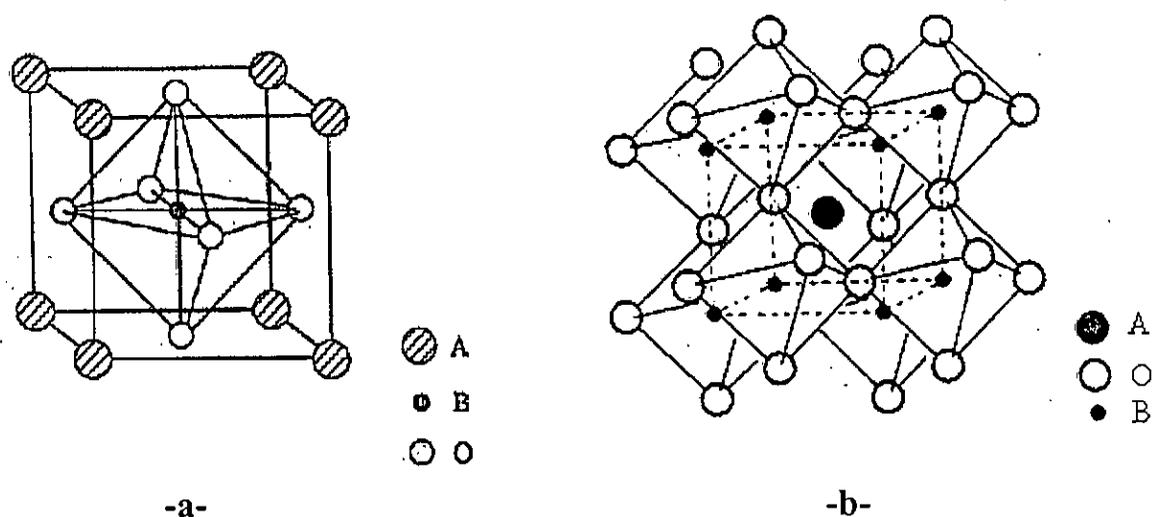


Figure I-5 : a- maille élémentaire d'une pérovskite cubique

b- réseau tridimensionnel d'octaèdre BO_6

I-2-2 Critères de stabilité

La stabilité des pérovskites est contrôlée par deux principaux critères :

- Facteur de tolérance définit par Goldschmidt [5] :

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

Avec R_A , R_B , R_O les rayons ioniques des ions A, B, O respectivement.

Pour t est compris entre 0.77 et 0.99 la structure perovskite est stable et elle est d'autant plus que t est proche de 1.

- Le second critère est l'ionicité de la liaison anion-cation, la structure pérovskite est d'autant plus stable que les ions mise en jeu présentent un fort caractère ionique, ainsi les perovskites de type covalent sont moins stables que les pérovskites ioniques.

I-2-3 Dépendance de la pérovskite de la température

La structure pérovskite est très sensible aux fluctuations de la température du cristal, un changement de température produit un déplacement des ions B vers les sommets, les arêtes, ou les faces d'octaèdre BO_6 qui conduit à leur distorsion, on obtient alors des changements dans les dimensions cristallographiques de la maille élémentaire qui se traduit par un changement du système : pour chaque gamme de température le matériau de structure pérovskite à une symétrie donnée.

Seulement quelques substances de structure pérovskite ont une symétrie cubique à la température ambiante, la maille élémentaire peut subir une élongation le long d'un axe cubique vers une symétrie tétragonale ou le long d'une face diagonale vers une symétrie orthorhombique ou le long d'une diagonale cubique vers une symétrie rhomboédrique (figure I-6).

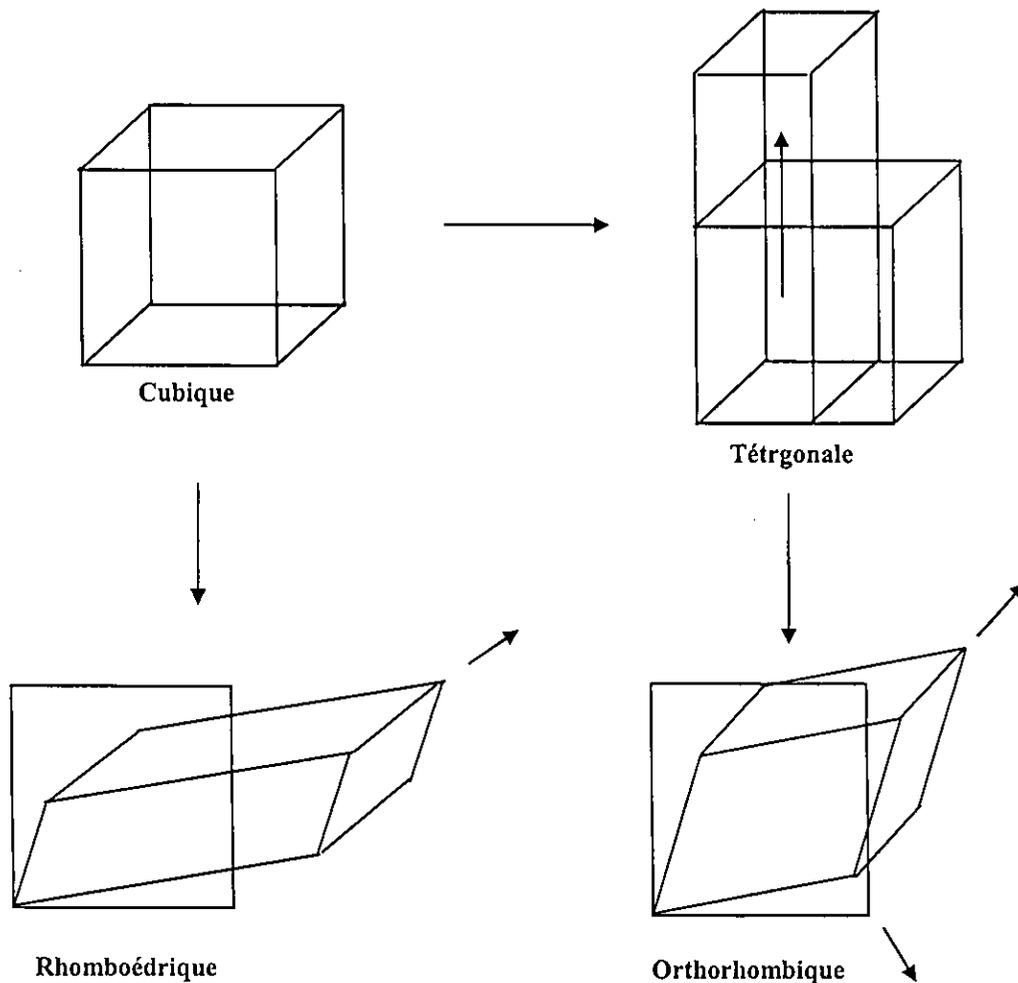


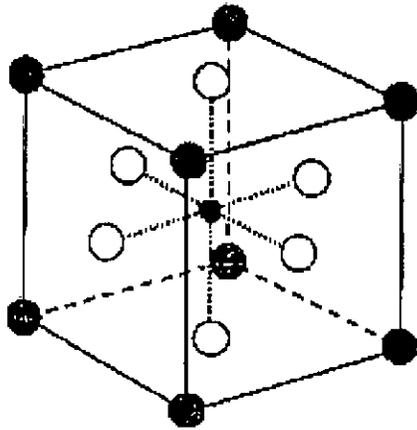
Figure I-6 : *variation de la symétrie d'une pérovskite avec la température*

I-2-4 Origine de la ferroélectricité dans une pérovskite

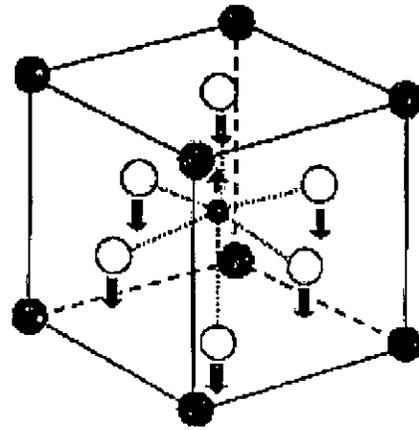
Dans la symétrie cubique ; les octaèdres formant les cristaux pérovskites sont alignés, le barycentre de charges positives et celui des charges négatives sont superposés, le matériau se trouve dans un état non polarisé (paraélectrique).

En décroissant en température et du fait que les cations A sont très petits par rapport aux cations B ; les octaèdres tournent et se déforment légèrement en se rapprochant des cations A, la symétrie des cristaux est réduite, le barycentre de charges positives est distinct de celui des charges négatives, cette distinction communique aux cristaux une polarisation

électrique qui peut être inversée en plaçant ces pérovskites dans un champ électrique (boucle d'hystérésis), c'est l'effet ferroélectrique dans une pérovskite.



phase paraélectrique



phase ferroélectrique

Figure I-7 : *Déplacement atomique dans une pérovskite*

Chapitre II
Propriétés
Physiques du
 KNbO_3

Le niobate de potassium KNbO_3 (KN) sous forme monocristalline est l'un des membres les plus étudiés dans la classe pérovskite des cristaux ferroélectriques à cause de ses propriétés optiques non linéaires et électrooptiques excellentes, ses propriétés ferroélectriques ont été découvertes pour la première fois en 1949 [6]. Les premières tentatives d'élaboration des monocristaux de niobate ont été réalisées en 1951 par Matthias et Remeika [7] puis de nombreux groupes de recherches se sont occupés de l'étude de la croissance et des propriétés optiques du KNbO_3 , néanmoins les résultats de la croissance montrent que la production satisfaisante reste toujours un grand problème.

Ce matériau est caractérisé par des effets ferroélectriques, piézoélectriques, optiques non linéaires, électrooptiques, et photoréactives. Cette vaste gamme des propriétés permet son utilisation dans diverses applications telles que : les générateurs de seconde harmonique, les guides d'ondes diélectriques, les systèmes de stockage holographique,etc. [8, 9,10].

II-1 Propriétés structurales

II-1-1 Structure à température ambiante

Le niobate de potassium est un composé ferroélectrique présentant une structure pérovskite, à température ambiante ; il se cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace A_{mm2} [11], il possède donc comme éléments de symétrie :

- Un axe binaire.
- Deux plans miroirs perpendiculaires et parallèles à l'axe binaire.

À la température ambiante ses propriétés cristallographiques sont citées dans le tableau ci-dessous :

Symétrie cristalline	orthorhombique
Groupe d'espace	A_{mm2}
Paramètres de maille	$a=3,9692 \text{ \AA}$, $b=5,6896 \text{ \AA}$, $c= 5,7256 \text{ \AA}$
Densité	4.62 g/cm^3
Températures de transition de phase	$435 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, $225 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, -10°C .
Nombre d'unités par maille	2

Tableau II-1 : propriétés cristallographiques de KNbO_3 à température ambiante

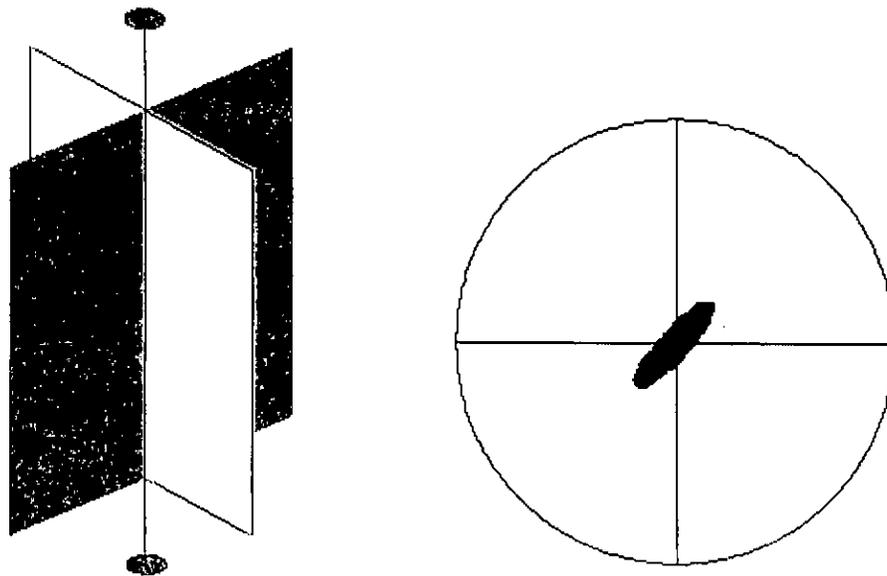


Figure II-1 éléments de symétrie du système $A_{mm}2$

II-1-2 Transitions de phase structurales

Comme tout composé de structure pérovskite, la structure cristalline de niobate de potassium dépend fortement de la température, il présente en température décroissante la succession de transitions de phase structurales : cubique (paraélectrique) \rightarrow tétragonale (ferroélectrique) \rightarrow orthorhombique (ferroélectrique) \rightarrow rhomboédrique (ferroélectrique) à 410 °C, 200 °C, -55 °C respectivement, alors qu'avec un chauffage ces mêmes transitions se font à 420 °C, 220 °C, et -10 °C [12], cette séquence de transitions est attribuée à la condensation du mode vibrationnel du réseau où l'octaèdre d'oxygène vibre en opposition de phase par rapport aux atomes de niobium et de potassium, la rigidité de cet octaèdre est décrite par la solidité des liaisons oxygène-oxygène en comparaison avec les liaisons niobium-oxygène et potassium-oxygène [13]. Ces transitions structurales ont lieu par l'interaction des deux modes ordre-désordre et displatif [14].

A- Transition cubique- tétragonale (PE-FE)

Au dessus de la température de transition 435°C ; les cristaux KNbO_3 ont une symétrie cubique paraélectrique (non polarisé) avec un paramètre de réseau $a_0 \approx 4 \text{ \AA}$.

Positions atomiques :

$$\text{K} : (0, 0, 0)$$

$$\text{Nb} : (1/2, 1/2, 1/2)$$

$$\text{O} : (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2)$$

Lors de la transition ; le groupe d'espace s'échange de P_{m3m} du système cubique en P_{4mm} du système tétragonale, les atomes sont déplacés le long de l'axe $[001]$ d'une distance d'environ 0.1 \AA en produisant dans chaque maille élémentaire un dipôle électrique le long de cet axe.

Positions atomiques :

$$\text{K} : (0, 0, \Delta_z(\text{K}))$$

$$\text{Nb} : (1/2, 1/2, 1/2 + \Delta_z(\text{Nb}))$$

$$\text{O} : (1/2, 1/2, \Delta_z(\text{O}_I)), (1/2, 0, 1/2 + \Delta_z(\text{O}_{II})), (0, 1/2, 1/2 + \Delta_z(\text{O}_{III}))$$

Δ_z : le déplacement atomique le long de l'axe $[001]$ par rapport aux positions atomiques du système cubique.

Paramètres de maille :

$$a = b = a_0$$

$$c = 4.063 \text{ \AA}$$

Pour la température de 270°C :

X	K	Nb	O_I	O_{II}	O_{III}
$\Delta_z(X) [\text{c\AA}]$	0.018 ± 3	0	0.040 ± 1	0.041 ± 1	0.041 ± 1

Tableau II-2: déplacements atomiques à $t = 270^\circ\text{C}$ [13]

B- Transition tétragonale - orthorhombique (FE-FE)

Lorsque on diminue la température des cristaux KNbO₃ à la valeur 225 °C, on assiste à une transition de phase où le groupe d'espace s'échange de P_{4mm} en A_{mm2} du système orthorhombique en produisant une polarisation le long de l'axe [011] du système cubique, la maille orthorhombique KNbO₃ contient deux unités.

Positions atomiques:

$$\begin{array}{ll}
 \text{K: } (0, 0, \Delta_z(K)) & (0, 1/2, 1/2 + \Delta_z(K)) \\
 \text{Nb: } (1/2, 0, 1/2 + \Delta_z(Nb)) & (1/2, 1/2, \Delta_z(Nb)) \\
 \text{O}_I: (0, 0, 1/2 + \Delta_z(O_I)) & (0, 1/2, \Delta_z(O_I)) \\
 \text{O}_{II}: (1/2, 1/4 + \Delta_y(O_{II}), 1/4 + \Delta_z(O_{II})) & (1/2, 1/4 + \Delta_y(O_{II}), 3/4 + \Delta_z(O_{II})) \\
 \text{O}_{III}: (1/2, 3/4 - \Delta_y(O_{III}), 1/4 + \Delta_z(O_{III})) & (1/2, 3/4 - \Delta_y(O_{III}), 3/4 + \Delta_z(O_{III}))
 \end{array}$$

Δ_z , Δ_y représentent les déplacements atomiques le long des directions [011] et $[0\bar{1}1]$ du système cubique respectivement.

Paramètres de maille :

$$a = 3.973 \text{ \AA} \approx a_0 \quad \text{le long de } x = [100]$$

$$b = 5.695 \text{ \AA} \approx \sqrt{2}a_0 \quad \text{le long de } y = [0\bar{1}1]$$

$$c = 5.721 \text{ \AA} \approx \sqrt{2}a_0 \quad \text{le long de } z = [011]$$

Pour la température de 22 °C :

X	K	Nb	O _I	O _{II}	O _{III}
$\Delta_z(X)$ [cÅ]	0.01321 ± 6	0	0.0375 ± 8	0.0336 ± 5	0.0336 ± 5
$\Delta_y(X)$ [bÅ]	/	/	/	-0.0011 ± 5	-0.0011 ± 5

Tableau II-3 : déplacements atomiques à $t = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ [13]

C- Transition orthorhombique- rhomboédrique (FE-FE)

Cette transition de phase s'effectue à la température -10°C vers une symétrie rhomboédrique avec le groupe d'espace R_{3m}, la maille de cette phase peut être décrite comme un faible allongement de la maille cubique le long de la direction [111] donnant les constantes de réseau suivantes [12] :

Positons atomiques :

$$K : (\Delta_z(K), \Delta_z(K), \Delta_z(K))$$

$$Nb : (1/2 + \Delta_z(Nb), 1/2 + \Delta_z(Nb), 1/2 + \Delta_z(Nb))$$

$$O_I : (1/2 + \Delta_x(O_I), 1/2 + \Delta_x(O_I), \Delta_z(O_I))$$

$$O_{II} : (1/2 + \Delta_x(O_I), \Delta_z(O_I), 1/2 + \Delta_x(O_I))$$

$$O_{III} : (\Delta_z(O_I), 1/2 + \Delta_x(O_I), 1/2 + \Delta_x(O_I))$$

Paramètres de maille :

$$a = b = c = 4.016 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 89.83^\circ$$

Pour la température de -43 °C :

X	K	Nb	O _I	O _{II}	O _{III}
$\Delta_z(X)$ [a Å]	0.0112 ± 25	0	0.0295 ± 5	0.0308 ± 7	0.0308 ± 7

Tableau II- 4 : déplacements atomiques à $t = -43$ °C [13]

Gamme de température [°C]	symétrie	Groupe d'espace	Nombre d'unité par maille élémentaire	Paramètres de maille [Å]	Direction de P
> 435	cubique	P_{m3m}	1	$a_0 = 4$	/
435 - 225	téragonale	P_{4mm}	1	$a = b = a_0$ $c = 4.063$	[100]
225 - -10	orthorhombique	A_{mm2}	2	$a = 3.973$ $b = 5.695$ $c = 5.721$	[110]
< -10	rhomboédrique	R_{3m}	1	$a=b=c=4.016$ $\alpha = \beta = \gamma = 89.83^\circ$	[111]

Tableau II- 5 propriétés cristallographiques des différentes symétries

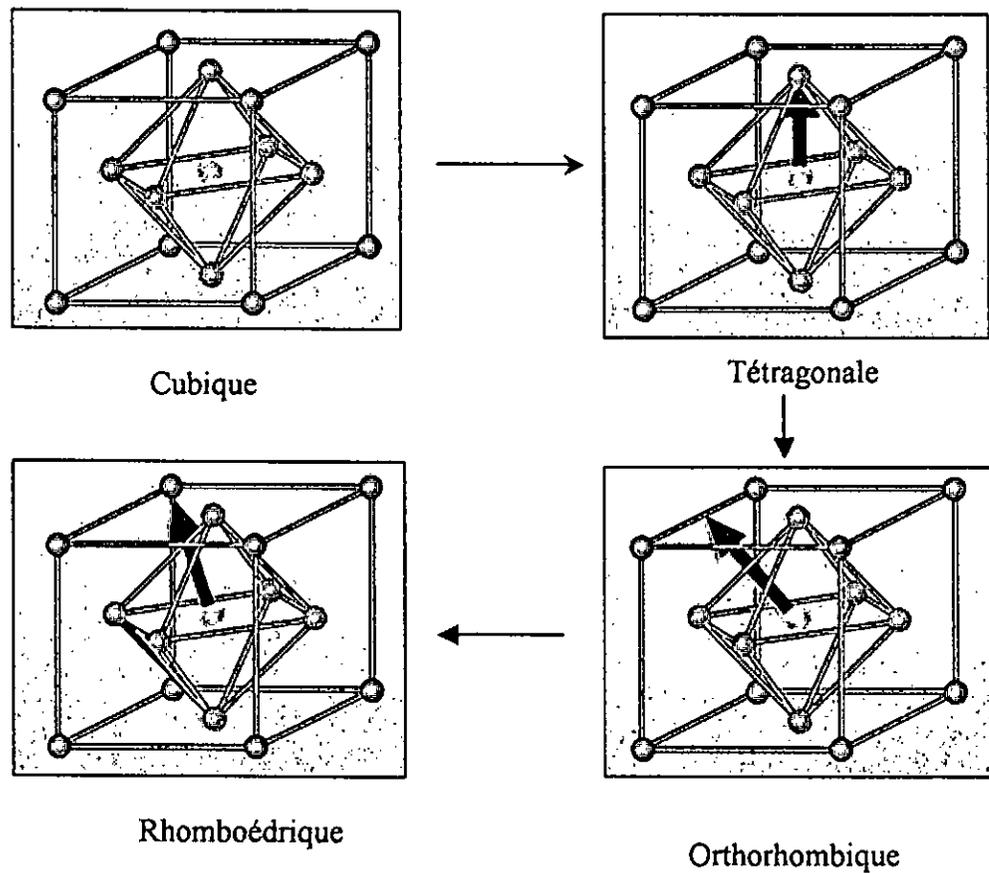


Figure II -2 : Les différentes symétries de la maille KNbO_3 , avec la direction de P .

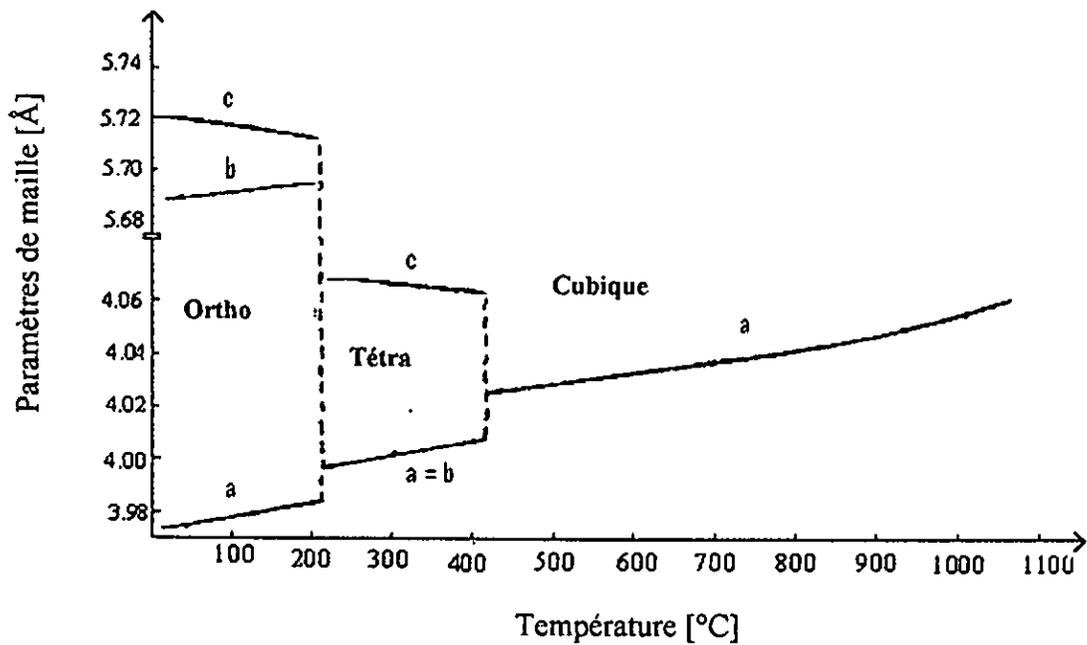


Figure II -3 : variation des paramètres de maille avec la température. [15]

ture. [15]

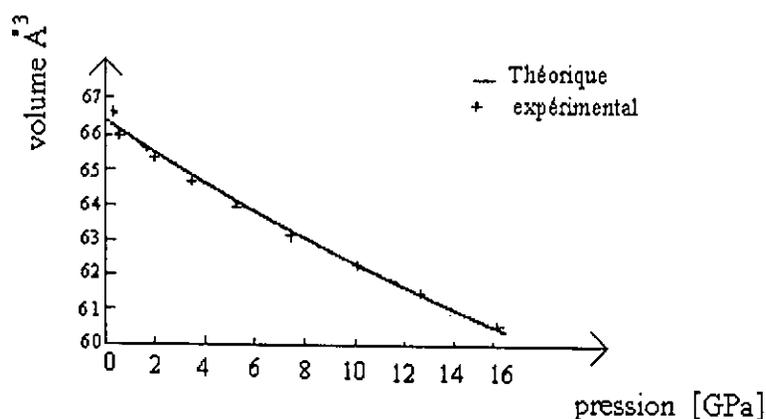


Figure II- 4 variation du volume de la maille élémentaire avec la pression. [14]

I-2 Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques d'un matériau indiquent sa résistance mécanique à différentes températures, il est nécessaire de les connaître pour son utilisation dans d'éventuelles applications.

En dessous d'une contrainte limite ou limite d'élasticité ; la déformation d'un matériau soumis à une contrainte mécanique est temporaire, les grandeurs mécaniques sont reliées entre elles par une la loi de Hooke :

$$[\sigma] = [C] [\varepsilon]$$

$[\sigma]$: Tenseur de contrainte de deuxième rang [Pa]

$[C]$: Tenseur de déformation de deuxième rang

$[\varepsilon]$: Tenseur de constantes élastiques de rang 4 [Pa]

Sous forme tensorielle :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad i, j, k, l = 1, 3$$

Les coefficients C_{ijkl} sont symétriques par rapport aux indices (ij) et également (kl) ; on peut donc introduire la notation matricielle (notation de Voigt) sur les trois tenseurs :

$$\begin{array}{ll} 11 \rightarrow 1 & 32, 23 \rightarrow 4 \\ 22 \rightarrow 2 & 31, 13 \rightarrow 5 \\ 33 \rightarrow 3 & 12, 21 \rightarrow 6 \end{array}$$

Pour des considérations thermodynamiques, la matrice (C_{ij}) est symétrique [16], tenant compte la symétrie mm2 ; la matrice des constantes élastiques du niobate de potassium devient :

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}$$

Les valeurs numériques sont citées dans le tableau ci-dessous :

ij	11	22	33	44	55	66	12	13	23
$C_{ij}^E [10^9 \text{ Pa}]$	226±3	270±3	186±5	74±0.8	25±0.3	95.5±1	96±5	68±7	101±3

Tableau II-6 constantes élastiques de KNbO₃ à la température ambiante [17]

II-3 Propriétés piézoélectriques

La piézoélectricité est la propriété de certains matériaux de se charger électriquement sous l'effet d'une contrainte mécanique (effet direct) ou de se déformer lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique (effet inverse), l'intensité de la polarisation est proportionnelle à la contrainte appliquée, les grandeurs électriques et mécaniques sont reliées par la relation suivante :

$$\vec{P} = [d] [\sigma]$$

\vec{P} : Vecteur de polarisation [C.m⁻²]

$[\sigma]$: Tenseur de contrainte mécanique de rang deux [Pa]

$[d]$: Tenseur piézoélectrique de rang trois [C.N⁻¹]

Sous forme tensorielle :

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk} \quad i, j, k = 1, 3$$

Puisque $\sigma_{jk} = \sigma_{kj}$, le tenseur d_{ijk} contient 18 éléments indépendants, on l'écrit donc sous forme d'une matrice 3x6, en incorporant les conditions de symétrie du groupe $mm2$, le tenseur piézoélectrique du niobate de potassium se présente sous la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Donc l'effet piézoélectrique est décrit par 5 coefficients indépendants dont les valeurs expérimentales sont regroupées ci-dessous

ij	31	32	33	15	24
$d_{ij} (10^{-11}) \text{C N}^{-1}$	0.98 ± 0.07	-1.95 ± 0.02	2.45 ± 0.15	21.5 ± 0.05	15.9 ± 0.05

Tableau II-7 coefficients piézoélectriques de KNbO_3 [18]

Les travaux d'investigation relatifs à la piézoélectricité dans le KNbO_3 sont limités pour deux raisons [19]

- Difficulté dans la croissance des cristaux avec une résistance électrique suffisante pour les mesures piézoélectriques en raison de la volatilisation du potassium
- Difficulté de traitement de polissage

II-4 Polarisation spontanée

La polarisation spontanée est celle existante dans un matériau ferroélectrique en l'absence d'un champ électrique externe, sa variation avec la température est schématisée sur la figure ci-dessous :

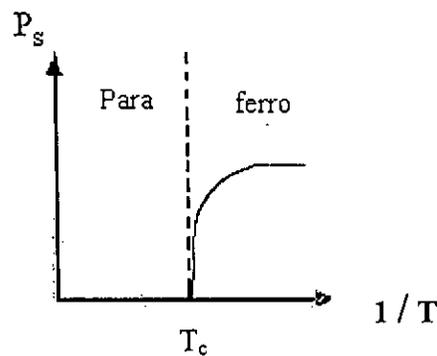


Figure II-5 : variation de la polarisation spontanée en fonction de T [20].

À température ambiante ; le niobate de potassium est ferroélectrique, il possède donc une polarisation spontanée P_s , à la température de Curie T_c ; il est difficile de mesurer cette polarisation à cause de la valeur élevée de la conductivité électrique en ce point [12]

Symétrie	Tétragonale	orthorhombique	rhomboédrique
Direction de \vec{P}	[001]	[011]	[111]
\vec{P} [$\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$]	30 ± 2	32 ± 3	42 ± 4

Tableau II-8 polarisation spontanée des cristaux KNbO_3 [13]

II-5 Constantes diélectriques

La polarisation d'un matériau créée par un champ électrique forme une propriété des cristaux anisotropes représentable par un tenseur de rang deux, la relation entre le vecteur déplacement électrique \vec{D} et le champ électrique appliqué \vec{E} peut s'écrire :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 [K] \vec{E} = [\varepsilon] \vec{E}$$

ε_0 : Permittivité du vide.

[K] : tenseur de constantes diélectriques de rang deux.

[ε] : Tenseur de permittivité de rang deux.

Sous forme tensorielle :

$$D_i = \varepsilon_0 K_{ij} E_j = \varepsilon_{ij} E_j \quad i, j = 1, 3$$

D'après des considérations énergétiques ; il peut être montré que le tenseur $[\varepsilon]$ est symétrique ainsi que le tenseur $[K]$. ils peuvent être donc rapportés à des axes principaux communs [16], le tenseur $[\varepsilon]$ s'écrira alors sous la forme :

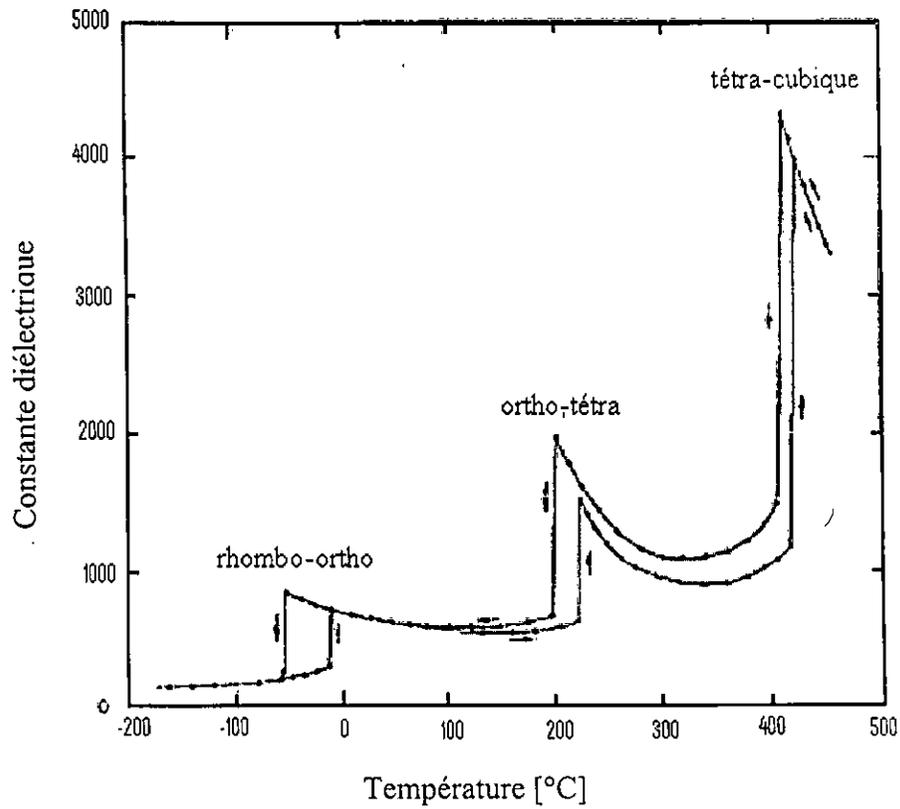
$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$$

À température ambiante, les valeurs numériques des constantes diélectriques pour le niobate de potassium sont données dans le tableau ci-dessous :

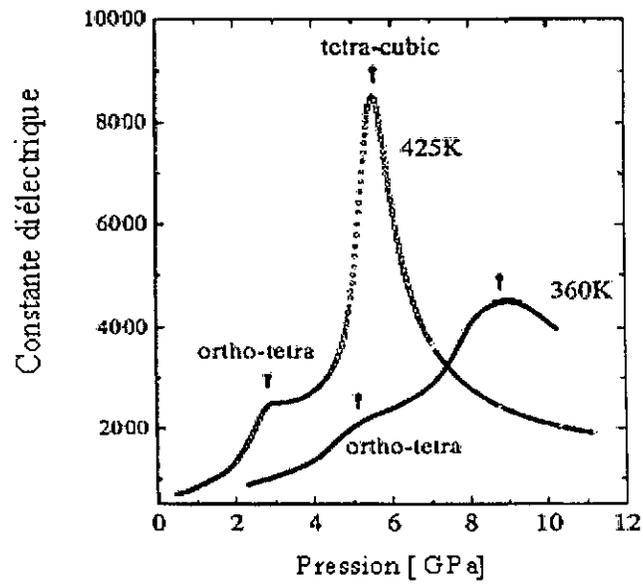
ij	11	22	33
K_{ij}^S	37 ± 2	780 ± 50	2 ± 4
K_{ij}^T	160 ± 10	1000 ± 80	55 ± 5

Tableau II-9 : constantes diélectriques de KNbO₃ [21]

K_{ij}^S, K_{ij}^T Représentent des valeurs mesurées à basses fréquences et à hautes fréquences respectivement.



- a -



- b -

Figure II-6: variation de la constante diélectrique du KNbO_3

a- en fonction de la température. [12]

b- en fonction de la pression. [22]

II-6 Propriétés optiques

La caractérisation optique des matériaux consiste à étudier l'interaction d'une onde électromagnétique incidente avec les atomes du réseau cristallin constituant le matériau, dans le paragraphe suivant nous donnons un aperçu des propriétés optiques les plus importantes des cristaux KNbO_3 .

II-6-1 Indices de réfraction

Dans un milieu anisotrope ; la propagation d'une onde lumineuse est décrite par les équations de Maxwell et par le tenseur de constantes diélectriques qui relie le vecteur de déplacement électrique \vec{D} et le vecteur champ électrique de la lumière :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 [K] \vec{E} = [\varepsilon] \vec{E}$$

Sous forme tensorielle :

$$D_i = \varepsilon_0 K_{ij} E_j = \varepsilon_{ij} E_j \quad i, j = 1, 3$$

Avec : $[K]$ tenseur de constante diélectrique

Par rapport aux axes principaux du tenseur de constante diélectrique (X_1, X_2, X_3), les indices de réfraction sont donnés par :

$$n_i = \sqrt{K_i} = \frac{C}{v_i} \quad i = 1, 3$$

K_i : Sont les constantes diélectriques principales.

$C = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}}$: Vitesse de la lumière dans le vide.

v_i : Vitesse de propagation des ondes lumineuses dans le cristal.

Si bien que la relation du déplacement électrique devient :

$$D_i = \varepsilon_0 n_i^2 E_i = \varepsilon_0 \frac{C^2}{v_i^2} E_i$$

Donc pour chaque direction de vibration donnée du champ électrique de la lumière correspond un indice de réfraction n , les différentes valeurs d'indices peuvent être déterminées en construisant l'ellipsoïde (indicatrice) défini par l'équation :

$$\frac{x_1^2}{n_1^2} + \frac{x_2^2}{n_2^2} + \frac{x_3^2}{n_3^2} = 1$$

Les équations de Maxwell montrent qu'il existe dans le cristal non pas une mais deux ondes qui se propagent avec des vitesses différentes à partir d'une onde ordinaire donnée, ces deux seules directions physiquement possibles sont données par les demi axes de l'ellipse défini par l'intersection de l'ellipsoïde des indices (indicatrice) et le plan d'onde incidente.

- On appelle *axe optique* du milieu anisotrope une direction de l'espace selon laquelle une onde se propage avec une seule vitesse dans toutes les directions (donc un seul indice de réfraction), géométriquement c'est une droite passant par l'origine de l'indicatrice dont la section diamétrale qui lui est perpendiculaire est un cercle dont le rayon représente l'*indice de réfraction ordinaire* n_o

La longueur du rayon vecteur dans la direction de l'axe optique représente l'*indice de réfraction extraordinaire* n_e

- La biréfringence optique est définie par :

$$\Delta n = n_e - n_o$$

Pour : $\Delta n > 0$ l'axe optique est positif

$\Delta n < 0$ l'axe optique est négatif.

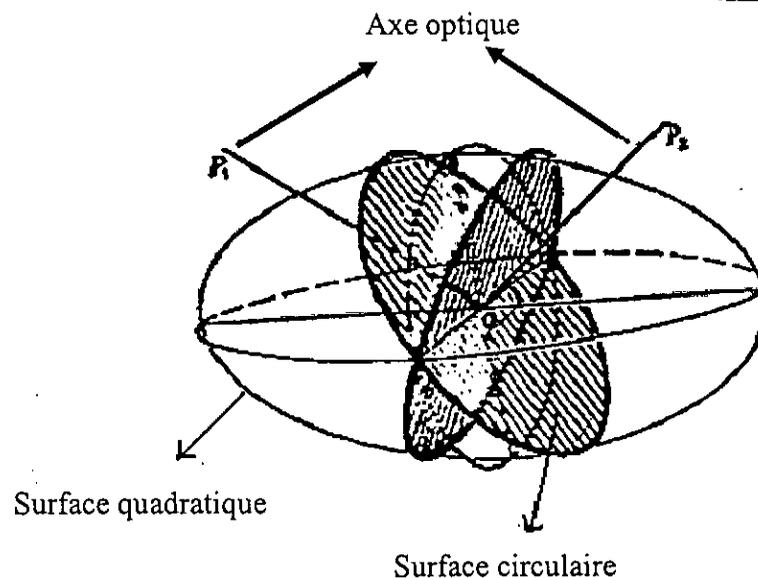


Figure II-7 *indicatrice pour un cristal biaxe* [16]

A température ambiante, le niobate de potassium est un cristal biaxe (possède deux axes optiques) négatif, Les valeurs numériques des indices de réfraction des cristaux KNbO_3 en fonction de la longueur d'onde sont représentées dans le tableau II-10 :

longueur d'onde (nm)	n_1	n_2	n_3	références
430	2.4145	2.4974	2.2771	23
441.6	2.4010	2.4800	2.2660	23
488	2.3527	2.4187	2.2274	24
514	2.3337	2.3951	2.2121	23
543.5	2.3160	2.3740	2.203	23
632.8	2.2801	2.3269	2.1687	24
860	2.2372	2.2784	2.1338	23
1064	2.2195	2.2580	2.1190	23

Tableau II-10 : indices de réfraction des cristaux KNbO_3 à la température ambiante

Les indices de réfraction dépendent de la température, pour une onde de 546nm n_3 subit une faible décroissance lors de l'augmentation de la température alors que n_1 , n_2 croissent considérablement comme il est représenté dans la figure ci-dessous :

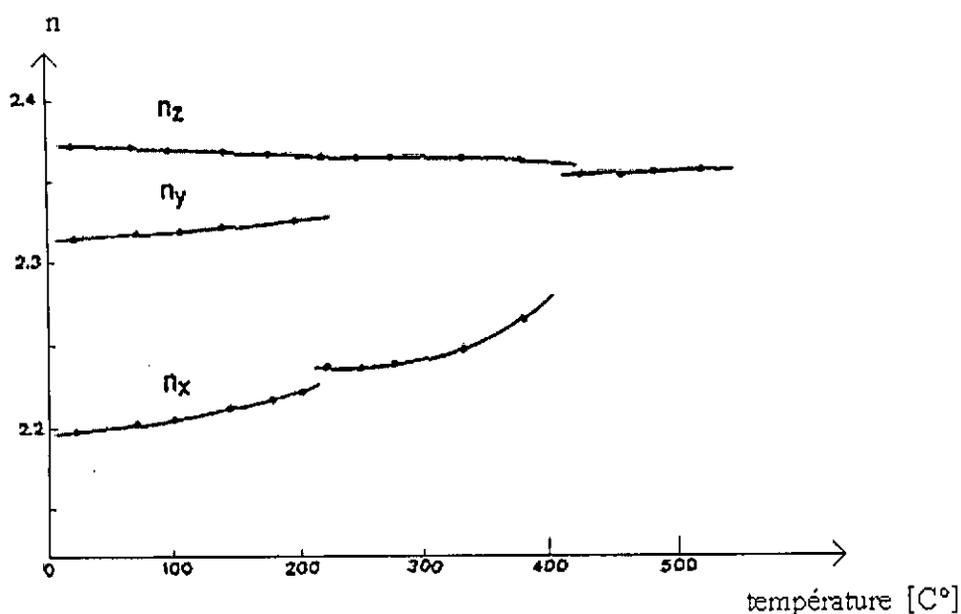


Figure II-8: variation des indices principaux de réfraction avec la température [25]

II-6-2 absorption optique, Domaine de transparence.

Le coefficient d'absorption optique α d'un matériau donne sa qualité optique car il traduit la diminution de l'intensité lumineuse d'un rayonnement lors de la traversée d'une tranche d'épaisseur donnée, il est fonction de la longueur d'onde, cette diminution forme l'intensité lumineuse absorbée par la tranche elle est fonction de son épaisseur et de l'intensité reçue :

$$I(X) = I_0 \exp(-\alpha X)$$

I_0 : Intensité lumineuse reçue c'est à dire à l'entrée de l'échantillon.

$I(x)$: intensité lumineuse après la traversée d'une tranche d'épaisseur x

Le spectre d'absorption de niobate de potassium (variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde) est représenté sur la figure II-9. Il est transparent dans la gamme des longueurs d'onde 400 nm-4500nm.

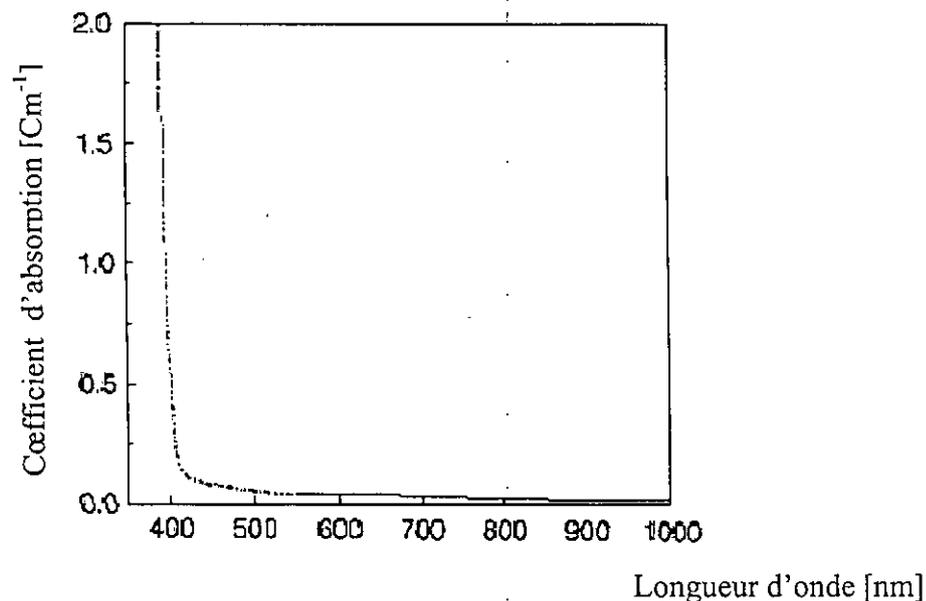


Figure II-9: *spectre d'absorption* [17]

Aussi pour les matériaux utilisés en optique et en technologie des communications ; la transparence forme une propriété très importante, c'est le cas des fibres optiques où la transparence joue un rôle essentielle sur les performances de ce type de matériaux, le domaine de transparence de niobate de potassium pur s'étend de 400 nm à 4500 nm

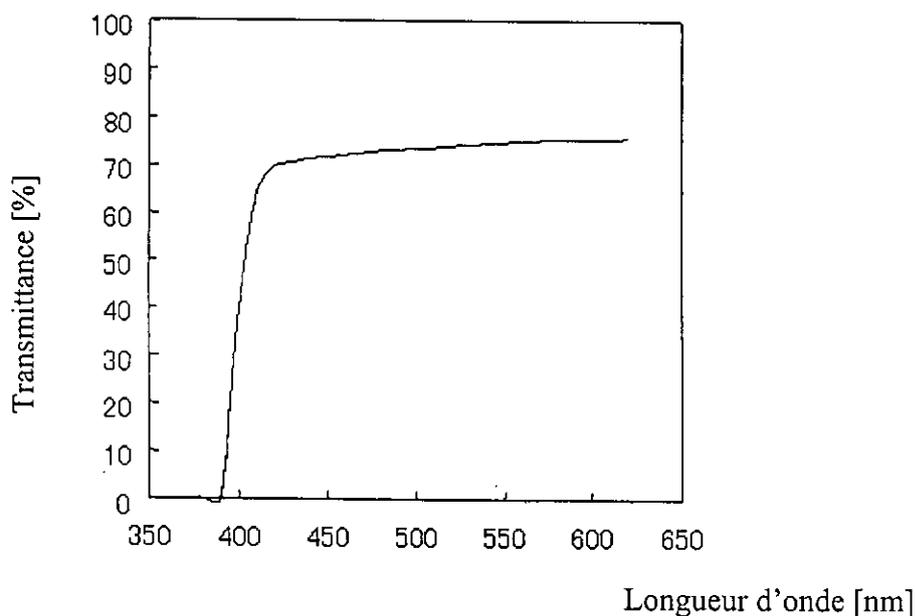


Figure II-10 *domaine de transparence* [26]

II-6-3 Propriétés électrooptiques linéaires

L'application d'un champ électrique sur un matériau anisotrope fait généralement évoluer leurs propriétés optiques.

L'effet électrooptique linéaire dans un solide caractérise les variations de l'indice de réfraction en fonction du champ électrique appliqué donc la variation de la vitesse de propagation des ondes électromagnétiques dans ce matériau [27], la relation entre le champ électrique appliqué et la variation de l'indice de réfraction peut s'écrire :

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = r_{ijk} E_k \quad i, j, k = 1, 3$$

$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij}$ est un tenseur de rang deux donnant le changement d'indice de réfraction.

E_k : Composantes du vecteur champ électrique.

Le tenseur électrooptique ainsi de troisième rang possède 27 éléments, en utilisant la propriété de symétrie du tenseur $\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij}$, le nombre des éléments indépendants du tenseur r_{ij} se réduit à 18 éléments donc on peut l'écrire sous forme d'une matrice de 6x3, la relation précédente devient:

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_i = r_{ij} E_j \quad \begin{array}{l} i = 1,6 \\ j = 1,3 \end{array}$$

Pour le niobate de potassium à température ambiante ; grâce aux propriétés de symétrie du groupe $mm2$, on arrivera à :

$$r_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{23} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{42} & 0 \\ r_{51} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

En pratique les coefficients non nuls sont faibles de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de Pm V^{-1} , ce qui implique l'application de champ intense de l'ordre de 10^7 Vm^{-1} pour avoir des variations de $\sim 10^{-4}$ à 10^{-5}

L'effet électrooptique linéaire dans le niobate de potassium est caractérisé par 5 coefficients indépendants dont les valeurs numériques sont citées dans le tableau ci-dessous pour $\lambda = 633 \text{ nm}$:

ij	13	23	33	42	51
$r_{ij} (\text{pm} / \text{V})$	28 ± 2	1.3 ± 5	64 ± 5	380 ± 50	105 ± 13

Tableau II-11 : coefficients électrooptiques des cristaux KNbO_3
à température ambiante, [28]

II-6-4 Propriétés optiques non linéaires

Pour un champ électrique appliqué faible, la relation décrivant la réponse du matériau est donnée par l'équation [II-5] c'est la réponse optique linéaire du matériau, mais lorsque ce champ est suffisamment intense la réponse du milieu matériel à l'action de ce champ peut être non linéaire .ainsi, dans le cas où le champ intense appliqué est celui d'une onde électromagnétique puissante telle que celles générées par les lasers, on parle dans ce cas d'optique non linéaire.

La polarisation engendrée dans le matériau par la propagation d'une onde électromagnétique du domaine optique peut s'écrire par projection suivant la direction de E [29] :

$$\bar{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E + \varepsilon_0 \chi^{(2)} EE + \varepsilon_0 \chi^{(3)} EEE + \dots$$

Avec $\chi^{(n)}$: tenseur de la susceptibilité électrique de l'ordre n+1.

Le premier terme de cette équation représente la réponse linéaire du milieu, sa conséquence est la réfraction de l'onde électromagnétique, les termes suivants représentent le couplage non linéaire entre l'onde et le matériau.

La génération de la seconde harmonique c'est-à-dire une onde de pulsation égale au double de celle de l'onde incidente est une conséquence de la présence du terme d'ordre 2, elle forme la propriété primordiale de l'optique non linéaire.

$$P_{i,2\omega} = \varepsilon_0 \chi_{ijk,2\omega} E_{j,\omega} E_{k,\omega}$$

$\chi_{ijk,2\omega}$: Tenseur de susceptibilité non linéaire d'ordre 3

Les propriétés optiques non linéaires d'un matériau sont caractérisées par le tenseur de coefficients non linéaire d'ordre trois $\chi_{ijk} = 2d_{ijk}$, pour le niobate de potassium sous les conditions de la symétrie mm2, ce tenseur s'écrit en notation de Voigt :

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{13} & d_{23} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Il existe donc cinq coefficients indépendants caractérisant l'effet optique non linéaire dans le niobate de potassium, parmi tous les matériaux inorganiques valables; le niobate de potassium possède les plus larges coefficients non linéaires qui les rendent le meilleur matériau pour la réalisation des générateurs de la seconde harmonique. Les valeurs numériques mesurées à température ambiante pour une onde de $\lambda = 1064$ nm sont citées dans le tableau ci-dessous :

ij	15	24	31	32	33
d_{ij} [pm/V]	16.5 ± 0.4	17.1 ± 0.4	-15.8 ± 0.3	-18.3 ± 0.3	-27.4 ± 0.3

Tableau II-12 : coefficients non linéaires des cristaux KNbO₃ [30]

II-7 Solutions solides à base de KNbO_3

II- 7-1 Introduction

Les matériaux de structure pérovskite ont une considérable importance technologique relativement à leurs propriétés physiques. C'est propriétés varient d'une pérovskite à une autre. Les changements dans ces propriétés sont très remarquables lorsque on mélange un système avec un autre pour former un nouveau système composé, c'est qu'on l'appelle : solution solide. La grande majorité des solutions solides se font par substitution [31].

II-7-2 Définition

Le niobate de potassium est un composé ferroélectrique de structure pérovskite qui forme des solutions solides avec des nombreux autres matériaux de même structure [32]. C'est le cas notamment du niobate de sodium qui est un matériau antiferroélectrique [33]. La solution solide résultante est le niobate de potassium et de sodium $(K_{1-x}Na_x)\text{NbO}_3$ ou NKN.

Les composés de cette solution forment des matériaux attractifs pour les applications piézoélectriques grâce à ses constantes diélectriques relativement faibles et des grands coefficients de couplage électromécanique surtout au voisinage de la composition équimolaire ($x = 0.5$) [34].

II- 7- 3 Diagramme de phase structurale

Comme la production des composés de la solution solide $(K_{1-x}Na_x)\text{NbO}_3$ a été réalisée par des effets de substitution du sodium aux sites de potassium dans la phase KNbO_3 de structure pérovskite ; tous les composés de cette solution présentent une structure pérovskite.

Le diagramme de phase structurale représenté ci-dessous de cette solution indique que : à température ambiante ; tous ces composés se cristallisent dans le système orthorhombique.

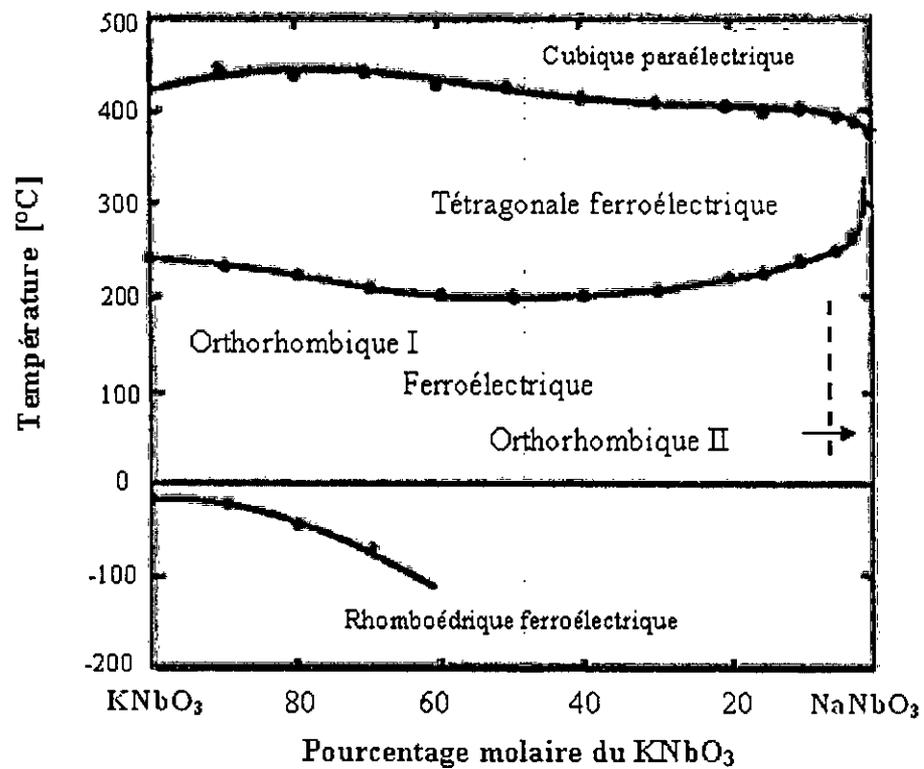


Figure II- 11 : Diagramme de phase structurale du système $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ [35]

II- 7- 4 Paramètres de la maille élémentaire

En augmentant le taux de substitution ; les paramètres de la maille élémentaire de tous les composés de la solution solide $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ décroissent continuellement, (c'est à dire en passant du KNbO_3 vers NaNbO_3), au voisinage de la phase pure NaNbO_3 des changements brutales dans ces paramètres ont été observés (figure II- 12) .

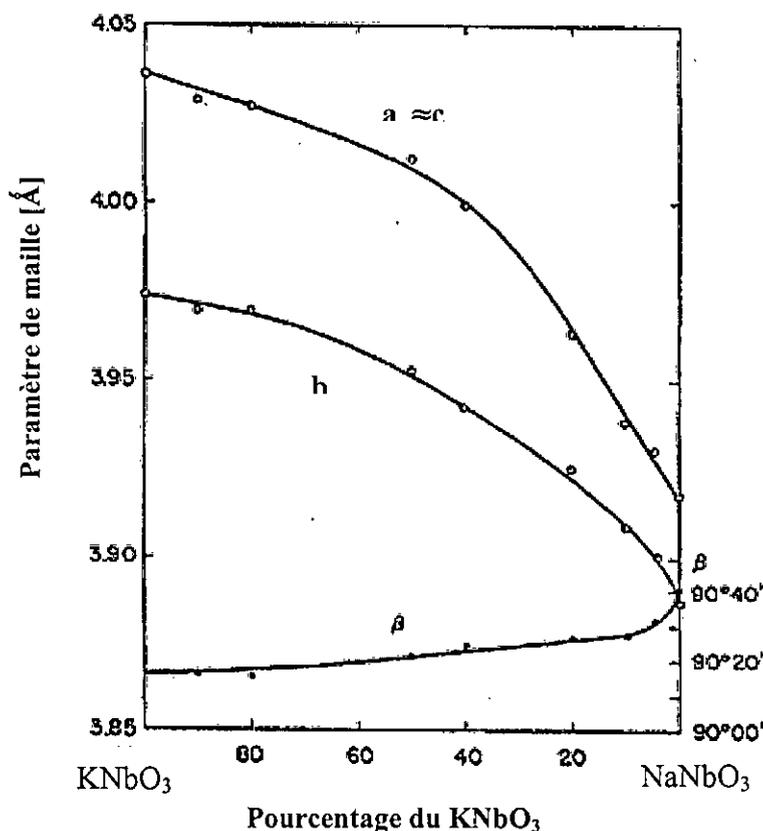


Figure II- 12 : variation des paramètres de maille du système $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$ [35]

II- 7- 5 Transition de phase structurale

Pour $0 < x < 0.9$; la transition de phase structurale cubique – tétragonale se fait à la température $T_1 \sim 420$ °C (point de Curie de la solution) alors que la transition tétragonale–orthorhombique se fait à la température $T_2 \sim 210$ °C.

Contrairement à ces deux dernières températures de transition qui sont presque indépendantes de la composition ; la température de transition de phase structurale orthorhombique – rhomboédrique présente une grande décroissance avec la l'augmentation de x, cette transition est non observable pour $x > 0.4$ [36].

Pour les deux composés $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ et $(\text{K}_{0.1}\text{Na}_{0.9})\text{NbO}_3$; les transitions de phases structurales sont représentées sur la figure II- 13 :

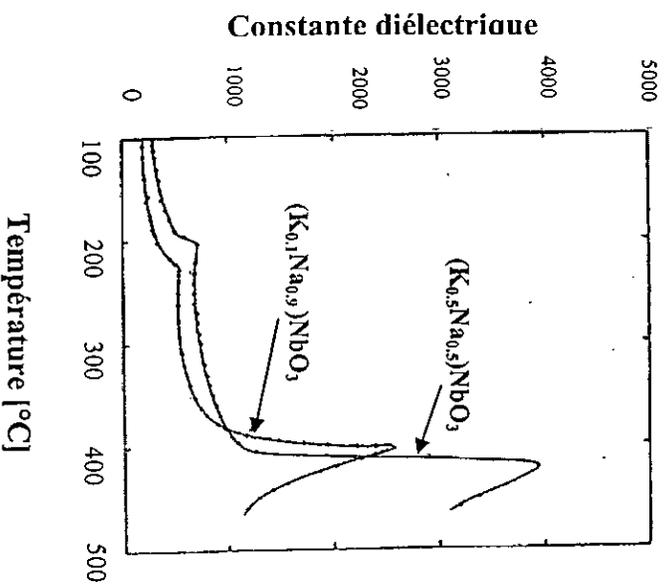
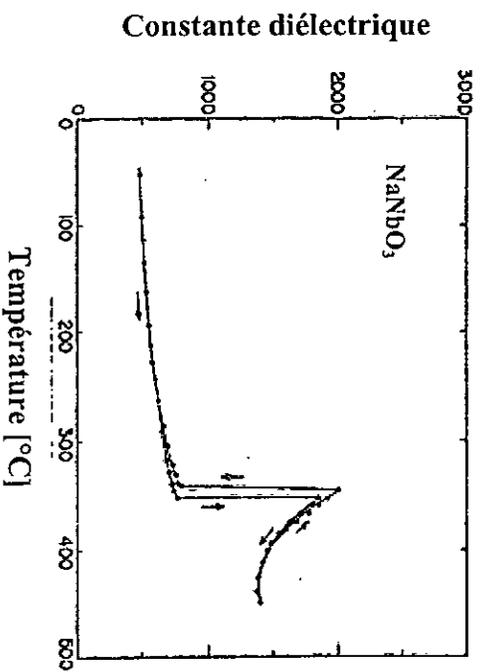


Figure II-13 transition de phase structurale dans quelques composés de la solution solide $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$

Chapitre III
Méthodes de
synthèse et de
caractérisation.

III -1 Méthodes de synthèse

La performance des matériaux dépend de leurs propriétés qui dépendent à leur tour de la structure atomique, la composition, la microstructure, les défauts, et les interfaces qui sont contrôlés par la thermodynamique et la cinétique de la synthétisation [37]. Une panoplie de méthodes de synthèse chimique pour différents matériaux a été utilisée dans le but d'obtenir des cristaux de bonne qualité sous différentes formes : poudre, couches minces, fibres, ...etc.

III- 1-1 Réaction à l'état solide

C'est la méthode la plus conventionnelle basée sur des réactions de décompositions chimiques, elle est généralement utilisée pour la production des oxydes compliqués comme les titanates, silicates, niobates, Les produits de départ qui se trouvent dans un état solide (le plus souvent sous forme de poudre) réagissent entre eux pour former de nouveaux solides.

Cette technique consiste à mélanger mécaniquement des quantités adéquates de composés de départ, les mélanges obtenus subissent ensuite des processus de :

A- BROYAGE :

Puisque la vitesse de réaction est fonction de la grosseur des grains et pour la mise en contact intime des particules du mélange; il faut passer d'un matériau granuleux à une poudre la plus fine possible. La méthode la moins honéreuse - et souvent plus pratique - est le broyage à la main. On emploie alors un mortier et un pilon de dimensions adaptées au volume à broyer. Le plus souvent, il s'agit d'un mortier en agate.

B- CALCINATION :

Les réactions en état solide nécessitent toujours un traitement thermique à haute température pour provoquer la décomposition des composants volatiles de départ (comme les carbonates) et aussi pour favoriser le processus de diffusion des ions ou des atomes.

En dépit d'une utilisation très répandue ; l'obtention d'une phase pure par cette méthode est un peu difficile car quelques obstacles apparaissent notamment:

- Le traitement thermique à hautes températures ne provoque pas seulement une grande consommation d'énergie ; mais il peut conduire aussi à la décomposition de la phase désirée.
- Dans quelques cas des phases indésirables sont inévitables.
- Du fait que les précurseurs utilisés sont à l'état solide ; il est difficile de contrôler la taille des grains.

III- 1-2 synthétisation à partir des composés en solutions :

Pour éviter les inconvénients de la réaction à l'état solide ; plusieurs méthodes de synthétisation à partir des solutions ont été appliquées sur le niobate de potassium (réaction en chimie douce), ces méthodes offrent une basse température de synthèse par rapport à celle de la méthode conventionnelle (Tableau III-1).

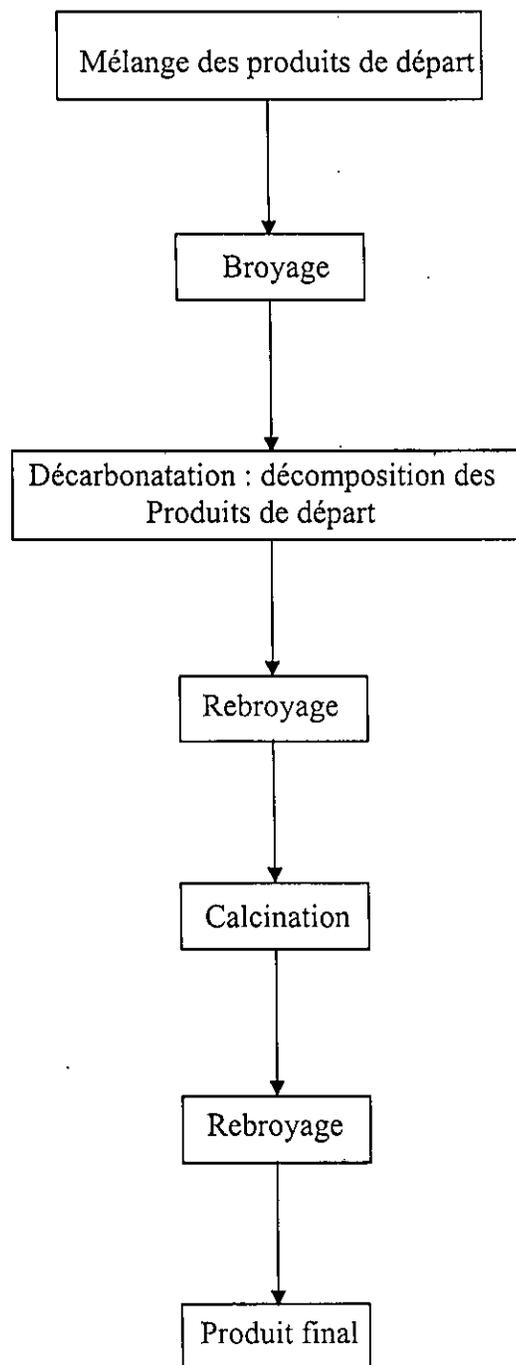


Figure III-1 : *différentes étapes de la réaction à l'état solide*

année	auteur	Méthode de synthèse	Solutions précurseurs	atmosphère	Température de calcination
1991	Mostafa. M. Amini [38]	Sol-gel	K(OR)/ ROH + Nb(OR) ₅ / ROH	N ₂	800 °C
2003	Shin-ichi Hirano [39]				
1992	H. J. Kim [40]	precipitation	NbCl ₅ + KCl	air	500 °C
1997	Chung. Hsin Lu [41]	Hydrothermal	KOH / H ₂ O + Nb ₂ O ₅	air	200 °C
2003	Jun. Feng Liu [42]				
2002	Chung. Hsin Lu [43]	glycothermal	KOH / C ₃ H ₇ OH + Nb ₂ O ₅	air	250 °C

Tableau III-1 : chimie douce des poudre KNbO₃

III-2 Elaboration des poudres

III-2-1 Introduction

Pour le niobate de potassium ; de nombreux groupes de recherche se sont occupés de l'étude de croissance des monocristaux [44, 49]. Alors que les investigations relatives à la préparation des poudres $KNbO_3$ sont limitées [50]. Dans notre travail les poudres $KNbO_3$ et $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ ont été élaborées suivant la voie classique (réaction à l'état solide).

III-2-2 Diagramme de phase

Avant d'entamer l'élaboration de nos échantillons ; une connaissance partielle de diagramme de phase du composé désiré apparaît essentielle.

Le diagramme de phase binaire du système $K_2O - Nb_2O_5$ a été publié pour la première fois par Riesman et Holtzberg en 1955 [51], une partie de ce diagramme qui contient la gamme de température où le niobate de potassium se trouve dans un état stable et homogène est représenté sur la figure III-2.

Pour une composition stoechiométrique (50 % en K_2O) ; la température de solidification du système $K_2O - Nb_2O_5$ se fait aux environs de $1039^\circ C$, dans le cas où l'on s'écarte de cette composition on forme soit des phase riche ou pauvre en potassium.

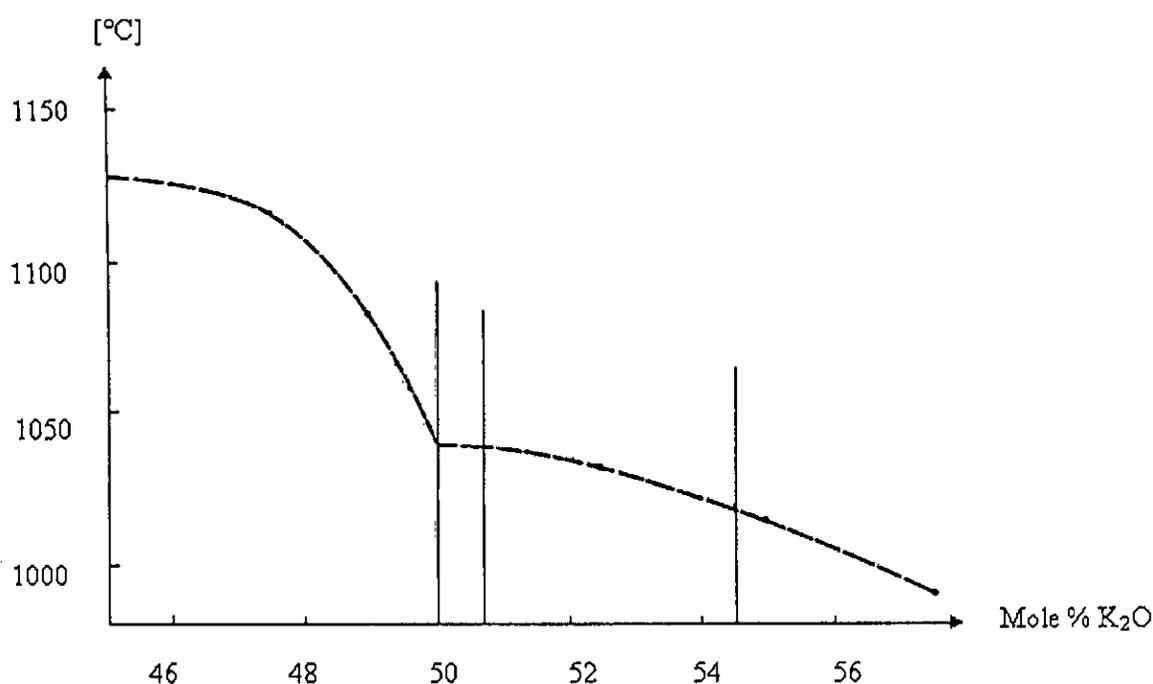


Figure III-2 : Diagramme de phase binaire du système $K_2O-Nb_2O_5$.

III- 2- 3 Volatilisation de K_2O à partir du $KNbO_3$

L'obstacle primordial qui empêche l'obtention d'une phase stoechiométrique $KNbO_3$ est la volatilisation du K_2O lors de la calcination de la poudre élaborée, ce problème a été examiné par la mesure de la perte en masse du monocristal (100) $KNbO_3$ avec le temps pour des différentes températures de calcination (figure III- 3). Cette figure montre que pour des températures inférieure à $950^\circ C$; la perte en masse est négligeable.

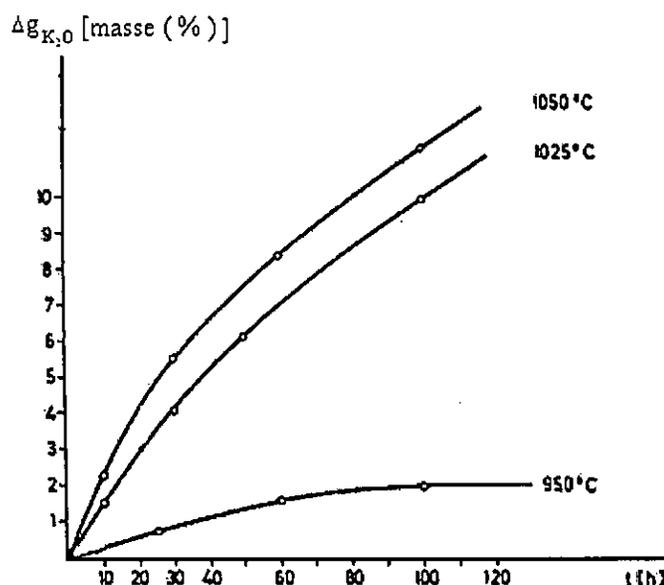


Figure III- 3 volatilisation du K_2O à partir du $KNbO_3$ [52].

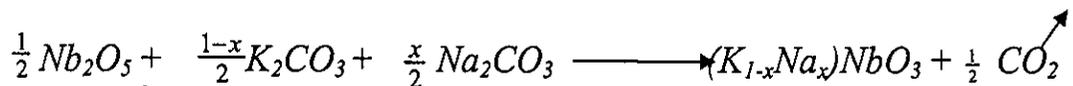
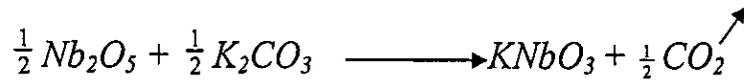
III- 2- 4 Procédure expérimentale

Les compositions envisagées de formule générale $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ avec $x=0, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ ont été préparées par la voie classique de chimie du solide (réaction à l'état solide).

Les matières premières employées sont :

- Le carbonate de potassium de formule K_2CO_3 .
 - Le carbonate de sodium de formule Na_2CO_3 .
 - L'oxyde de niobium de formule Nb_2O_5 .
- Avant chaque pesé ; les carbonates de potassium et de sodium sont préalablement séchés à $200^\circ C$ pendant une journée pour enlever l'humidité absorbée.

- Pour chaque composé $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$; un mélange de matières premières (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Nb_2O_5) en proportions appropriées est broyé manuellement dans un mortier en agate pendant 25 minutes puis calciné pendant un jour sous air à 850 °C, la poudre ainsi obtenue est rebroyée manuellement pendant 15 minutes.
- la réaction mise en jeu est la suivante :



III-3 caractérisation structurale des poudres élaborées

L'étude structurale des matériaux cristallins pulvérulents se repose toujours sur l'interprétation des diffractogrammes obtenus en exposant l'échantillon poudre à un faisceau monochromatique de rayons x dont la longueur d'onde est comparable à la distance interatomique, la méthode des poudres est la plus répandue et la plus utilisée. Elle peut nous donner une caractérisation qualitative ainsi qu'une caractérisation quantitative.

III-3-1 Définition

Les rayons x sont un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde est dix mille fois plus petite que celle de la lumière comprise entre 10 nm et 0.001nm, l'énergie d'un photon de rayon x est reliée à sa longueur d'onde par la relation suivante :

$$E(ev) = \frac{12400}{\lambda(A)}$$

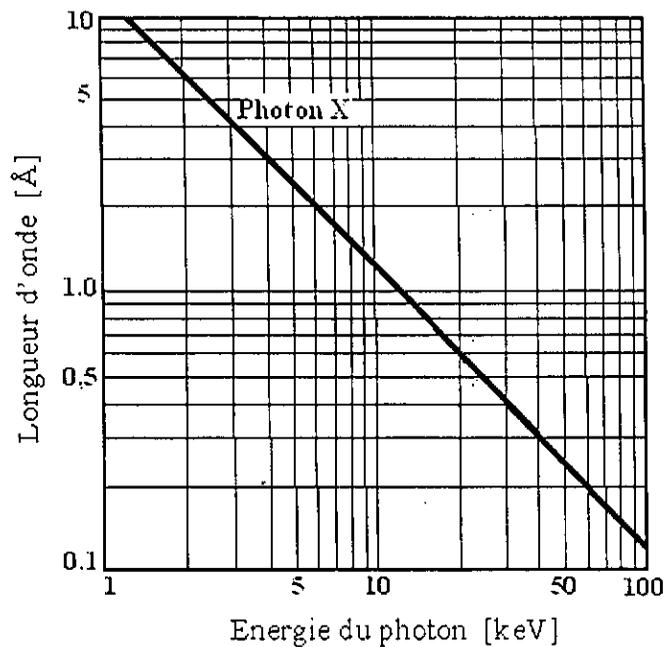


Figure III- 4 énergie des rayons x en fonction de la longueur d'onde [53].

III-3-2 Production des rayons x

La production des rayons x se fait dans un tube à rayons x par la décélération des électrons d'une cible métallique (anticathode) et par excitation des électrons profonds de cette cible. Le premier mécanisme donne un large spectre continu (radiation blanche) alors que le second donne des raies intenses et fines qui sont caractéristiques de métal ~~de~~ métal de l'anticathode, les métaux les plus couramment utilisés comme cible pour les études cristallographiques sont le cuivre et le molybdène [54].

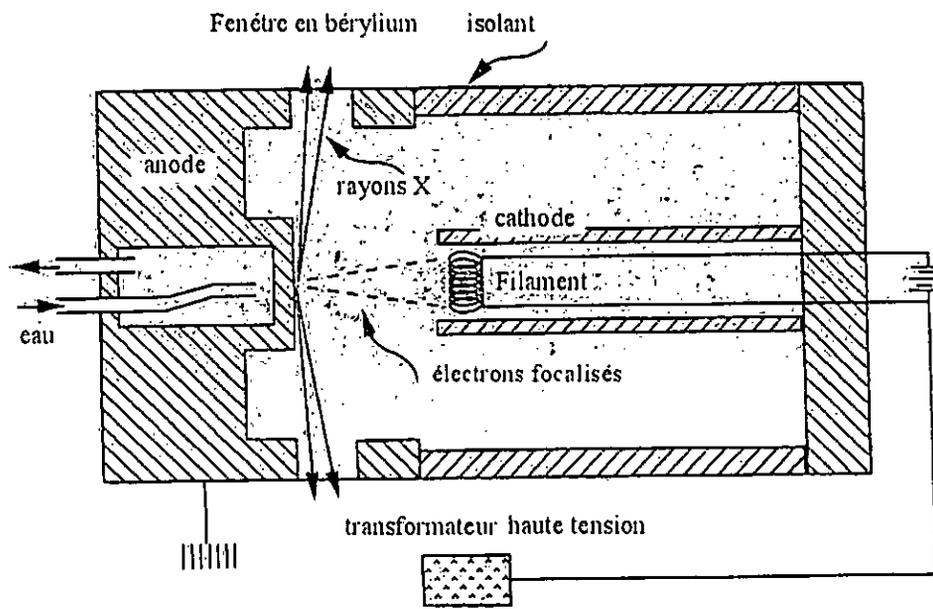


Figure III-5 : tube à rayons x

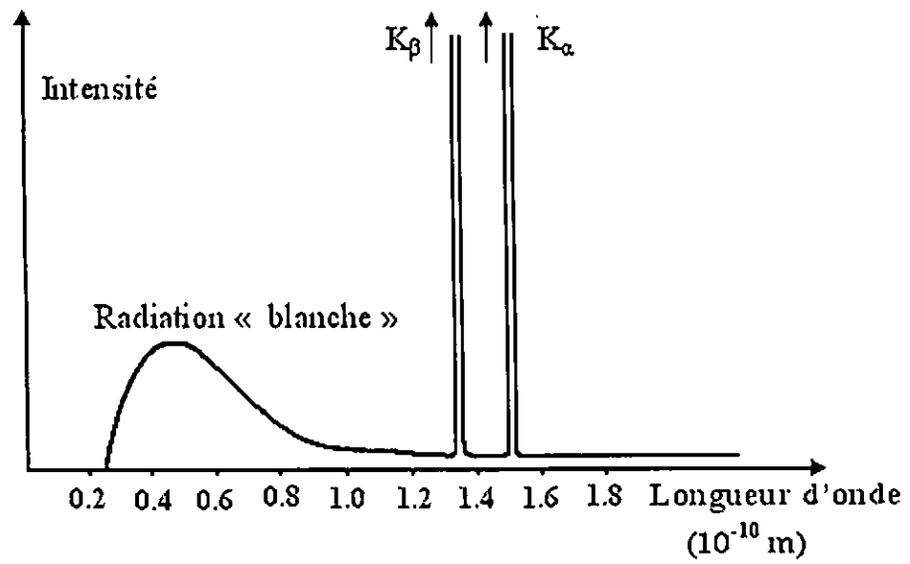


Figure III-6 spectre d'émission de rayons x

III- 3- 3 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons x s'effectue comme la réflexion sur les plans d'atomes dans le cristal, mais cette réflexion n'a lieu que si les conditions d'interférence constructive sont satisfaites.

Pour une série de plans réticulaires parallèle équidistante de distance interréticulaire d_{hkl} dont les indices de Miller sont hkl. Un faisceau parallèle et monochromatique de rayon x frappe les plans selon un angle d'incidence θ_{hkl} . Chaque plan réfléchissant seulement une petite fraction du rayonnement. La différence de marche entre les rayons réfléchis par deux plan consécutifs est : $2d \sin\theta$ (figure III-7). D'après la loi de Bragg :

Une interférence constructive entre ces rayons réfléchis apparaît quand la différence de marche est un multiple entier de la longueur d'onde λ , l'équation de Bragg peut s'écrire simplement sous la forme :

$$2d \sin\theta = n \lambda$$

- la loi de Bragg ne tient pas compte de l'arrangement des atomes associés à un noeud.
- la réflexion de Bragg nécessite des longueurs d'onde $\lambda \leq 2d$.

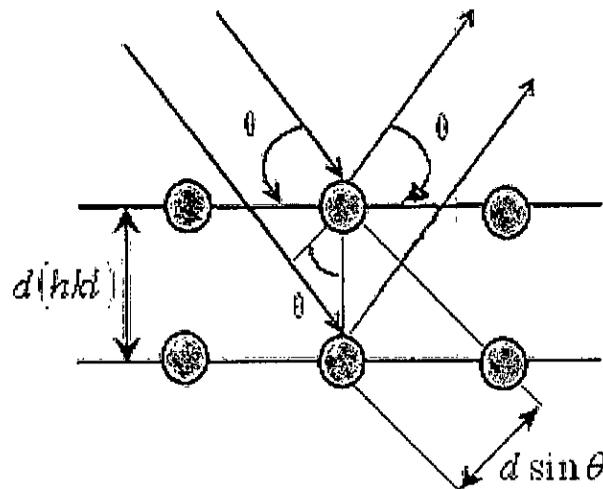


Figure III- 7 : diffraction des rayons x

III- 3- 4 Intensité du faisceau diffracté :

On caractérise le rayonnement diffracté par son amplitude qui est une grandeur vectorielle et par son intensité qui égale au carré de l'amplitude (grandeur scalaire).

L'intensité des raies diffractées est donnée par la relation suivante :

$$I = I_0 A(\theta, U) L(\theta) P(\theta) F^2(hkl) PV \exp(-2M)$$

I_0 : Intensité du rayon incident.

$A(\theta, U)$: Facteur d'absorption qui dépend de l'échantillon.

$L(\theta)$: Facteur de Lorentz qui est fonction de la technique de diffraction utilisée.

$P(\theta)$: Facteur de polarisation.

$F(hkl)$: Facteur de structure qui dépend de la position des atomes et aussi de leurs facteur de diffusion atomique qui dépend à son tour de la structure électronique des atomes.

P : facteur de multiplicité dépend de nombre de plans réticulaires équivalents.

V : volume irradié de l'échantillon

$\exp(-2M)$: Facteur de température ou facteur de Debye dépend de l'influence de la température.

M : nombre de maille élémentaire par unité de volume.

III- 3- 5 principe de la méthode des poudres

La méthode des poudres consiste à bombarder l'échantillon avec un pinceau monochromatique de rayon X puis d'enregistrer l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau. La courbe obtenue forme le diffractogramme (diagramme de diffraction).

L'échantillon utilisé est une poudre cristallisée très finement broyée contient un très grand nombre de microcristaux orientés au hasard les uns par rapport aux autres. La taille des monocristaux est de l'ordre de 0.01mm à 0.001mm.

La source de rayons x est un tube sous vide muni d'un dispositif permettant de ne sélectionner qu'une seule longueur d'onde (filtre).en réalité ; le faisceau n'est jamais

monochromatique ; on travaille le plus fréquemment avec deux longueurs d'onde voisines (le doublet $K\alpha_1 - K\alpha_2$) car ceci ne gêne pas les mesures.

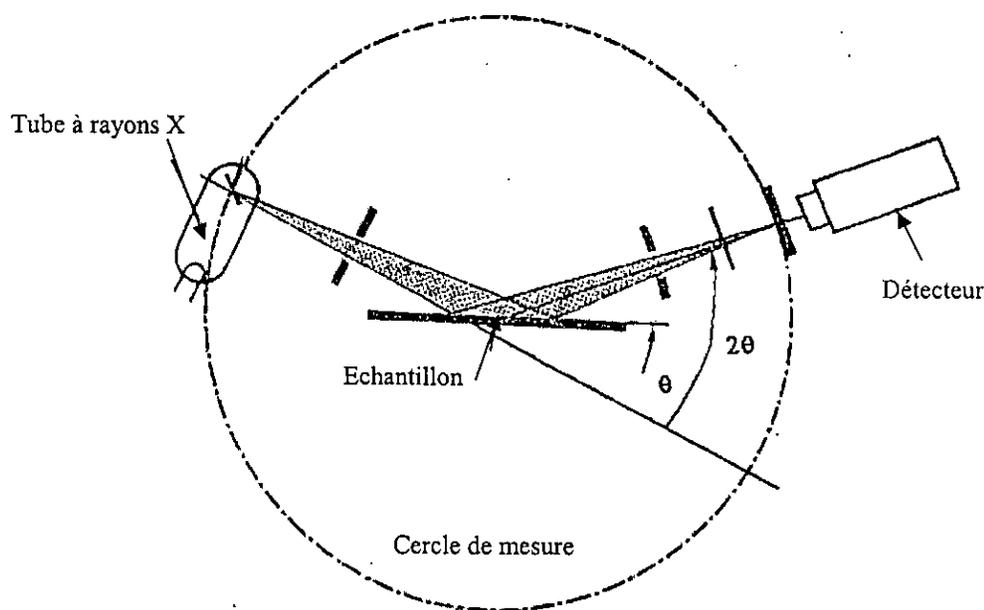


Figure III -8 : appareillage de la méthode des poudres.

III- 3- 6 Diffractomètre de Bragg- Brentano

L'appareillage de la méthode des poudres est réalisable par deux montages différents:

- montage de Bragg - Brentano.
- chambre de Debye - Scherrer.

On se contente ici de la description des diffractomètres à géométrie de *Bragg - Brentano*

C'est le montage le plus courant. L'échantillon se présente comme une plaquette ; cela peut être effectivement une plaquette solide, ou bien une coupelle remplie de poudre avec un niveau bien plan.

Dans la configuration dite « $\theta - \theta$ » ("thêta-thêta"), l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement. Si 2θ est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc θ de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage.

Comme le tube à rayons X est la partie la plus lourde, on préfère souvent garder le tube fixe et faire bouger l'échantillon et le détecteur. On a alors le montage dit « $\theta - 2\theta$ »

("thêta-deux-thêta"), puisque le plan de l'échantillon fait un angle θ avec le faisceau incident, et le détecteur fait un angle 2θ avec le même faisceau.

Il y a au moins deux moteurs, un pour positionner le détecteur, et un pour le porte-échantillon ($\theta-2\theta$) ou pour le tube à rayons X ($\theta-\theta$). Ce dispositif s'appelle un «goniomètre», puisqu'il sert à régler les angles d'incidence et de diffraction

Le tout est bien entendu enfermé dans un bâti blindé afin de confiner les rayons X.

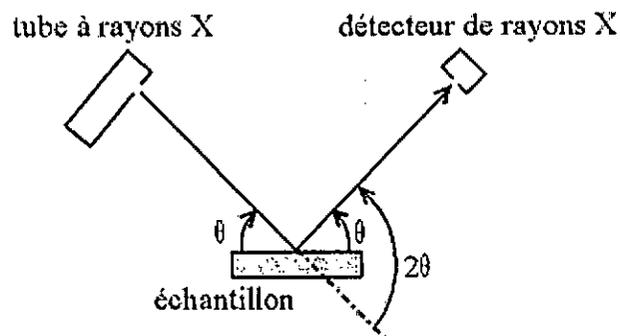


Figure III- 9 : Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano

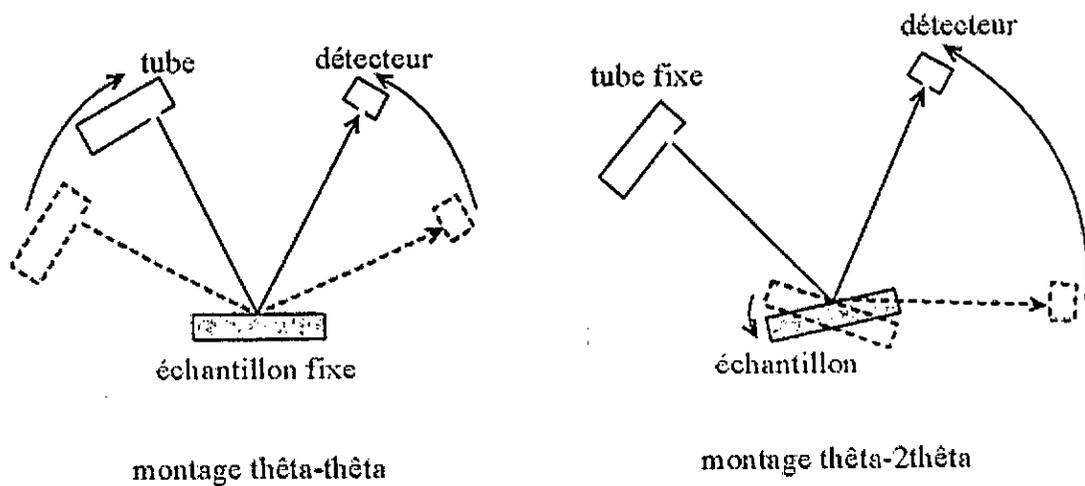


Figure III- 10 : Montage $\theta-\theta$ et $\theta-2\theta$

III- 3- 7 Interprétation des diffractogrammes de poudre

Les informations recueillies proviennent de la position et de l'intensité des raies ainsi que de leur aspect dans la méthode de Debye - Scherrer.

- La position en 2θ d'un pic de diffraction est imposée par la structure cristallographique (dépend des dimensions de la maille élémentaire).
- L'intensité étant une grandeur spécifique de la structure (dépend de l'arrangement des atomes dans le cristal).

De ce-là le diagramme de poudre constituant l'empreinte digitale de l'espèce cristalline et son analyse constitue un puissant moyen d'identification d'une phase avec une connaissance a priori de l'échantillon (composition, phases attendues).

III- 3- 7-1 indexation :

L'indexation d'un diagramme de diffraction consiste à définir les plans aux quels correspond chaque réflexion.

A partir du relevé des angles de diffraction expérimentaux; il est possible d'établir la liste des distances interréticulaires d_{hkl} d'après la loi de Bragg, il s'agit ensuite de trouver le réseau de Bravais.

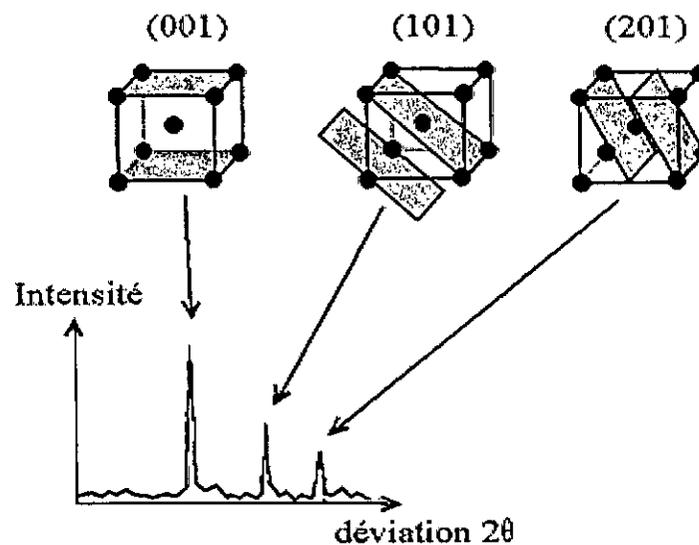


Figure III- 11 : Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl)

III-3-7-2 Identification

Après l'indexation du diagramme de poudre ; on obtient une liste des valeurs mesurées d_{hkl} associées à des intensités $I(hkl)$. Pour l'identification de la phase de notre poudre on compare cette liste des valeurs mesurées aux valeurs classées du fichier ASTM et/ ou celles publiées dans les articles en commençant d'abord par les d_{hkl} correspondant aux intensités les plus élevées.

ASTM : (American Society for Testing Materials) un fichier de diagrammes de toutes les espèces cristallines connues publiées sous formes de fichiers cartonnés puis des microfiches, ce fichier couvre actuellement des milliers de substances minérales et organiques.

III-3-7-3 Problèmes d'identification

Généralement ; l'identification d'une phase à partir d'un spectre enregistré est relativement difficile car on ne trouve jamais en pratique un spectre qui se superpose au spectre calculé. Ceci est dû principalement à :

A- Décalage des pics : le décalage des pics par rapport aux positions calculées crée des problèmes lors de l'identification, ce décalage à deux sources

Zéro du goniomètre : qui résulte d'un mauvais réglage de l'appareil alors que les appareils actuels sont stables et n'ont pas besoin d'être réglé, le décalage résultant étant uniforme.

Hauteur de l'échantillon : pour un diffractomètre de Bragg -Brentano si la surface de l'échantillon ne se trouve pas à un niveau bien précis (surface de référence) l'angle de déviation du faisceau diffère de l'angle calculé, les pics seront donc décalés d'un écart qui est fonction de θ (décalage non uniforme).

Les contraintes : qui sont des forces internes à la matière, elles induisent des déformations de la maille cristalline et donc un décalage dans la position des pics, par la mesure du décalage des pics induit par ces contraintes ; on peut déduire l'état de contraintes de l'échantillon.

B- Variation des hauteurs des pics : ce phénomène ne gêne en général l'identification d'une phase que lorsqu'il conduit à la disparition de certains pics.

C- Existence ou formation de phases en très petites quantités : qui conduit à la génération des très petits pics dans le diffractogramme souvent noyés dans le bruit de fond.

III- 3- 8 Affinement de structure par Rietveld

La méthode de Rietveld est une méthode d'analyse des diagrammes de diffraction de rayons x ou des neutrons par les poudres pour des échantillons à structure cristalline connue au moins approximativement, le principe de cette méthode est de simuler un diffractogramme (diffractogramme calculé) à partir d'une structure cristallographique supposée puis de le comparer avec le diffractogramme réel (expérimental), on affine la structure afin de se rapprocher le plus possible de la courbe simulée.

L'affinement de Rietveld nécessite avant tout une acquisition de données de bonne qualité, il est très utile pour l'ajustement des structures subissant des modifications chimiques, les plus courantes sont les solutions solides de substitution où les paramètres de maille sont légèrement différents par rapport à la structure cristallographique idéale. Cette méthode qui fut proposée en 1969 par Rietveld [58] travail avec un algorithme qui Utilise comme variable :

- Fonction de profil de raie (PSF) la mieux adaptée actuellement est celle de Voigt normalisée [59].
- Fon continu on lui attribue une variation monotone.
- Paramètres structuraux : paramètres de maille, et positions atomiques.
- Paramètres de déplacement thermique (de Debye - Waller).
- Orientation préférentielle des cristallites dans l'échantillon.
- Facteur d'absorption (une correction).
- Facteur d'extinction (une correction).

La qualité d'affinement est donnée par le facteur de reliabilité R qui mesure l'accord entre le spectre observé et le modèle calculé. Il existe plusieurs formes de R alors que les plus fréquemment employés sont :

Facteur de reliabilité (R_{pattern})

$$R_p = \frac{\sum |Y_{io} - Y_{ic}|}{\sum Y_{io}}$$

Facteur de reliabilité pondéré ($R_{\text{weighted pattern}}$)

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum w_i y_{io}^2} \right]^{1/2}$$

Facteur de Bragg (R_{Bragg})

$$R_{\text{Bragg}} = \frac{\sum |I_{ko} - I_{kc}|}{\sum I_{ko}}$$

Goodness of fit (gof)

$$\chi^2 = \left[\frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{N - P - C} \right]^{1/2}$$

Y_{io} : intensité mesurée pour un angle de diffraction 2θ .

Y_{ic} : intensité calculée pour un angle de diffraction 2θ .

w_i : le poids que l'on attribue à l'observation Y_{io} .

I_{ko} : Intensité intégrée observée du $k^{\text{ième}}$ pic du diagramme.

I_{kc} : Intensité intégrée calculée du $k^{\text{ième}}$ pic du diagramme

N : le nombre de points utilisés dans l'affinement.

P : nombre de paramètres variables.

C : nombre de contraintes.

Pour éviter le problème de la divergence de l'affinement surtout en début il est conseillé de ne pas affiner tous les paramètres dès le début en même temps, on démarre l'affinement avec les paramètres qui affectent fortement le facteur de reliabilité. Il faut aussi utiliser le meilleur modèle possible.

III- 4 Caractérisation microstructurale des poudres élaborées

III- 4- 1 Introduction

Les propriétés d'un échantillon solide dépendent fortement de sa microstructure qui elle-même est entièrement déterminée par la composition chimique et l'histoire de l'échantillon (procédé d'élaboration, traitement thermique, traitement mécanique,...).

Par l'analyse microstructurale d'un échantillon, on comprend la nature des phases en présence, leurs morphologies, la nature, la densité, les arrangements des défauts qui sont presque toujours présents dans les phases cristallines, la taille des grains

Une caractérisation microstructurale des poudres élaborées par nos soins a été réalisée à l'aide du microscope électronique à balayage XL30.Philips disponible à l'université de Jijel.

III- 4- 2 Appareillage

Le microscope électronique à balayage (XL30. Philips) utilise un faisceau électronique primaire très fine émis par un canon thermoélectronique à filament de tungstène et accéléré par un système de lentilles de façon à ce qu'il acquiert une énergie cinétique primaire E_p variant entre 0 et 100 keV. Le faisceau électronique primaire traverse ensuite un système de focalisation constitué de deux lentilles magnétiques (le condenseur et l'objectif). Avant de parvenir à la surface de l'échantillon sous forme d'une sonde électronique de taille ϕ très réduite, le paramètre ϕ est très important dans la mesure où il permet la définition de résolution spatiale du microscope. Dans des conditions optimales de fonctionnement de l'appareil il peut atteindre quelques nanomètres.

III-4-3 contrastes

Le microscope électronique à balayage (XL30, Philips) est adapté à l'observation de la topographie des surfaces (contraste topographique) par détection d'électrons secondaires (le contraste topographique d'un échantillon provient des irrégularité de la surface d'origines très diverses), il permet également la distinction d'éléments ou phases présents en surface (contraste chimique, ou contraste du numéro atomique Z) par détection d'électrons rétrodiffusés.

Par ailleurs, les détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés peuvent être utilisés simultanément pour l'acquisition d'images mixtes des surfaces observées.

Nous avons résumé dans ce tableau III .2 les principaux paramètres d'acquisition d'images à l'aide du microscope XL30.

Canon	E_p	Grandissement
Filament W	30 KV	2608

Enfin, l'appareil est équipé d'un détecteur de Rayons X (système EDAX) permettant une caractérisation chimique quantitative et qualitative des échantillons. La microanalyse par sonde électronique est basée sur la mesure du rayonnement caractéristique x émis par un échantillon sous l'effet d'un faisceau incident d'électrons. L'analyse peut être qualitative ou quantitative dans un très petit volume de matière de l'ordre de micron cube.

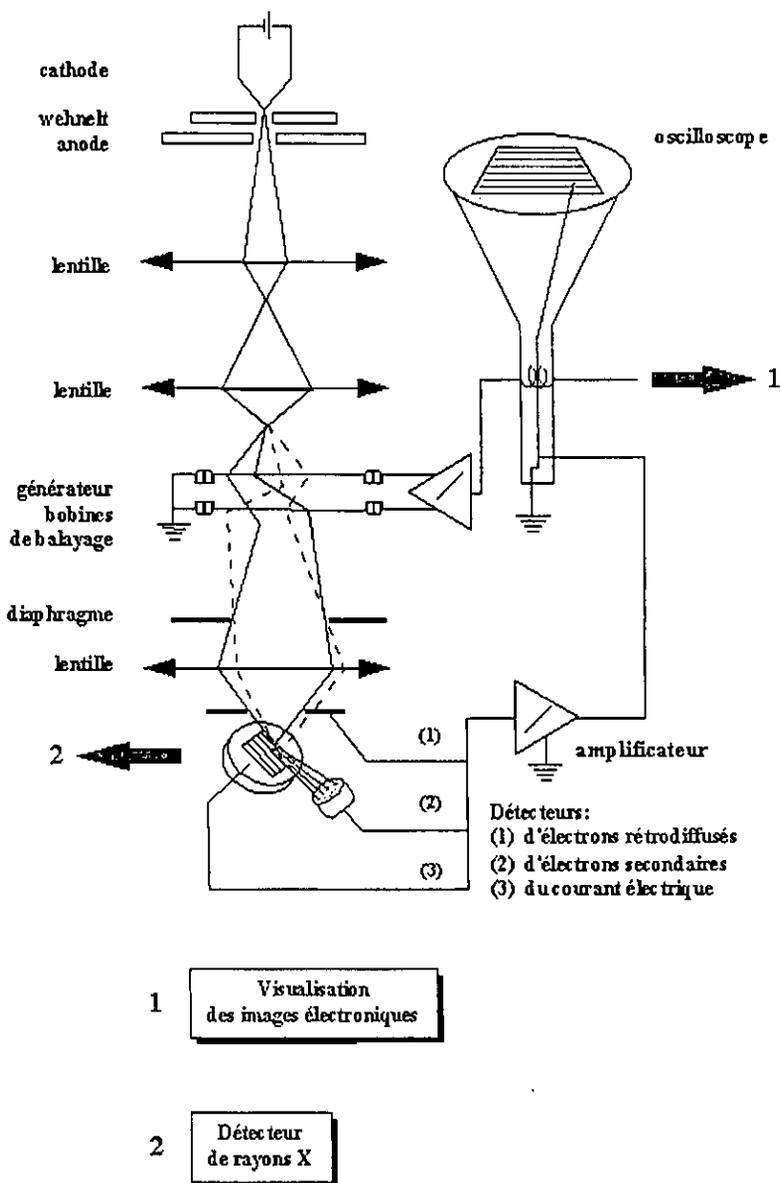


Figure III-11 Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de microanalyse de rayons

Chapitre IV
Résultats et discussions

IV- 1 Etude structurale des poudres élaborées

IV- 1- 1 Enregistrement des diagrammes de diffraction

L'appareil utilisé pour l'enregistrement des diagrammes de diffraction est un diffractomètre à poudre de marque Bruker- AXS type D8 advance avec les caractéristiques suivantes :

- Géométrie de Bragg – Brentano.
- Goniomètre téta – 2 téta.
- Tube anticathode en cuivre ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$).
- Monochromateur arrière en graphite.
- Tension et courant de travail : 40 KV, 40mA

Les profils de raies ont été mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° et un temps de comptage de 10 s/pas sur un domaine angulaire compris entre 20 et 120 (2θ).

IV- 1- 2 analyse des diagrammes de diffraction

IV- 1- 2- 1 Diagramme de diffraction de la phase KNbO_3

En comparant les valeurs obtenues des angles de diffraction (2θ) avec les valeurs classées aux fichiers *JCPDS 32- 0022 (1997)* ; on a trouvé que tous les pics observés dans le spectre enregistré sont caractéristiques de la phase KNbO_3 avec des petits décalages ($\sim 0.01^\circ$) que l'on attribue à la hauteur de l'échantillon (on ne peut pas le superposer précisément sur la surface de référence) et aussi aux contraintes internes.

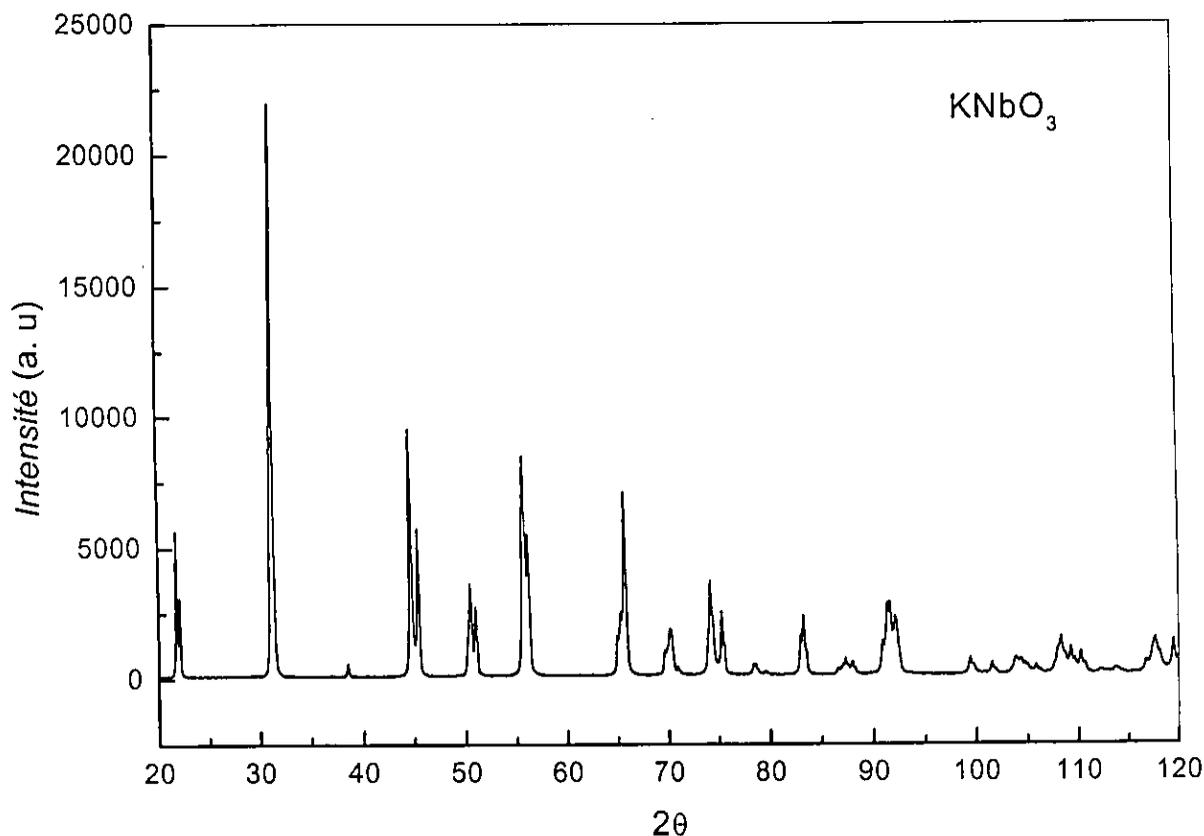


Figure IV- 1 *diagramme diffraction de KNbO₃*

IV- 1- 2- 2 Digrammes de diffraction des phases $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$

On présente sur La figure IV- 2 les diagrammes de diffraction de toutes les phases $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ avec $x = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$. Tous les spectres présentent les même pics que ceux de la phase $KNbO_3$ mais avec un décalage vers les grands angles. à titre d'exemple, la position du pic le plus intense en fonction de x est donnée par :

X	0	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
2θ	31.33	31.76	31.97	31.72	31.99	32.08	32.17

Ce décalage des positions des pics est lié directement à l'évolution des paramètres de maille sous l'effet de la substitution, et comme l'atome substitué (étranger) et de taille plus petite on assiste à une contraction de la maille.

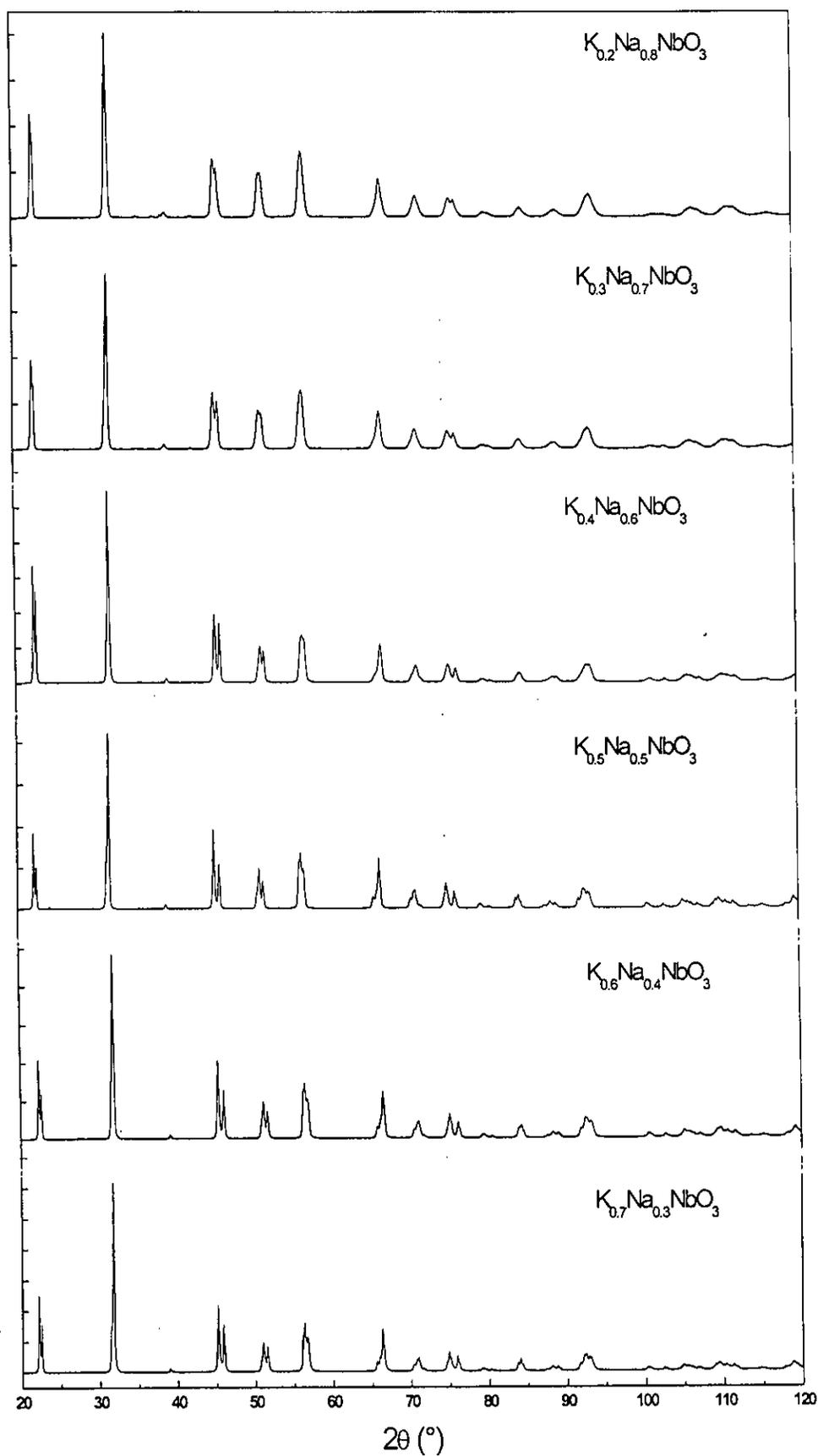


Figure IV- 2: diagrammes de diffraction des composés $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$

IV-1 - 3 Indexation de diagramme de diffraction

L'analyse de diagramme de diffraction de la phase $KNbO_3$ (et par conséquent de toutes les phases) a montré l'existence d'une seule phase, on a indexé notre phase en prenant une symétrie orthorhombique avec le groupe d'espace A_{mm2} .

2θ [°]	hkl	I (%)	2θ [°]	hkl	I (%)
21.77	110	26	74.16	420	17
22.11	001	14	75.27	113	12
31.05	020	26	78.34	241	2
31.16	200	43	78.58	421	2
31.33	111	100	82.97	042	8
38.52	021	3	83.25	402	11
44.65	220	43	87.31	332	4
45.38	002	26	87.98	223	3
50.45	310	17	90.88	151	6
50.97	112	14	91.36	242	13
55.57	131	27	91.60	422	13
55.74	311	38	92.10	133	11
56.14	022	25	92.19	313	10
64.97	040	7	99.42	440	4
65.30	400	12	101.54	004	3
65.70	222	32	105.84	114	2
69.65	041	5	109.27	333	5
70.17	132	9	110.26	204	5
70.28	312	8	117.69	442	7
70.89	003	2	119.51	224	7

Tableau IV- 1 : indexation de la phase $KNbO_3$

IV- 1- 4 Affinement préliminaire des paramètres de maille

Afin d'utiliser les paramètres de maille les plus adaptés à nos spectres de diffraction dans l'affinement Rietveld (pour éviter la divergence de logiciel); un affinement préliminaire des paramètres de maille et de l'origine de spectre a été effectué par le logiciel CELREF (version 3-2003) fourni par le CDROM 'NEXUS'.

IV- 1- 5 Affinement de la structure par la méthode Rietveld

Le logiciel utilisé pour cet affinement est le Rietica for windows (version 1.7.7 1997).

Le modèle initial utilisé pour l'affinement est choisi soigneusement parmi les modèles de la phase $KNbO_3$ disposés dans la base des données *ICSD* collection.

On procède l'affinement avec précaution c'est-à-dire qu'on n'affine pas tous les paramètres du modèle simultanément. Pour cela on démarre l'affinement en libérant les paramètres qui affectent fortement le facteur de reliabilité :

- ✓ Bruit de fond.
- ✓ Facteur d'échelle.
- ✓ Décalage de zéro.
- ✓ Paramètres de la fonction de profil de raies (UVW)
- ✓ Paramètres de maille (obtenus par l'affinement préliminaire).

Puis on libère les paramètres restants un par un progressivement

- ✓ Positions atomiques.
- ✓ Paramètres d'agitation thermique isotrope B.

Nous avons affiné premièrement la phase $KNbO_3$ puis, et à chaque fois, nous avons utilisé comme modèle initial la phase affinée pour le prochaine modèle.

L'affinement Rietveld de toutes les phases $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ a été réalisé sous les conditions suivantes :

Formule générale	$(K_{1-x}Na_x)NbO_3$
Domaine angulaire (2θ) :	$20^\circ - 120^\circ$
λ_1 (Å)	1.54056
λ_2 (Å)	1.54499
λ_1 / λ_2	0.5
Pas angulaire ($^\circ$) :	0.02
Temps de pas (s)	10
Fonction de profile	Pseudo – voigt
Bruit de fond	Polynôme à 10 termes
Facteur de Lorentz – polarisation	26.4
Rayon goniomètre primaire	217.5
Rayon goniomètre secondaire	217.5
Symétrie :	Orthorhombique
Groupe d'espace	A_{mm2}
Orientation préférentielle	[100]

Tableau IV- 2 : conditions de travail pour l'affinement Rietveld.

IV-1 - 6 Résultats obtenus par l'affinement Rietveld et discussion

IV- 1- 6- 1 Diagrammes de Rietveld

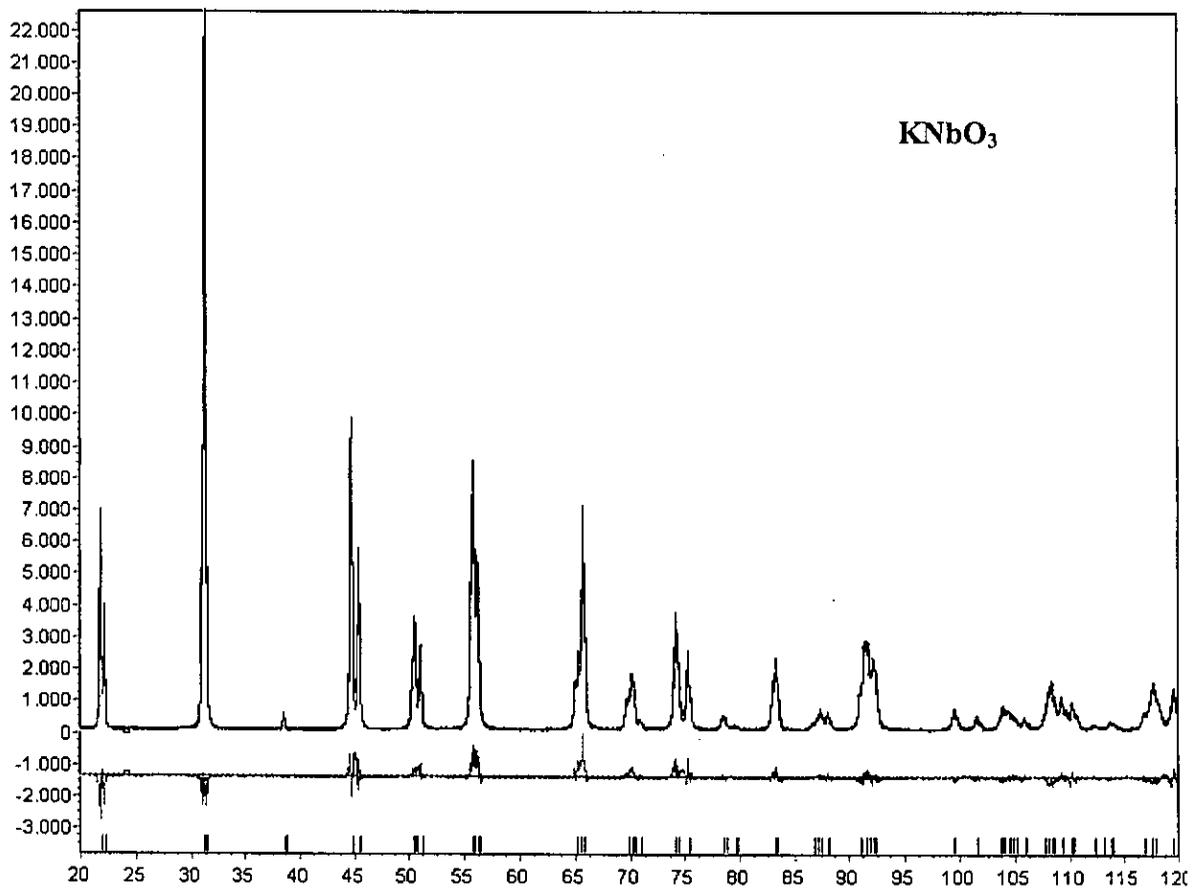


Figure IV-3: Diagramme de Rietveld de la phase KNbO_3

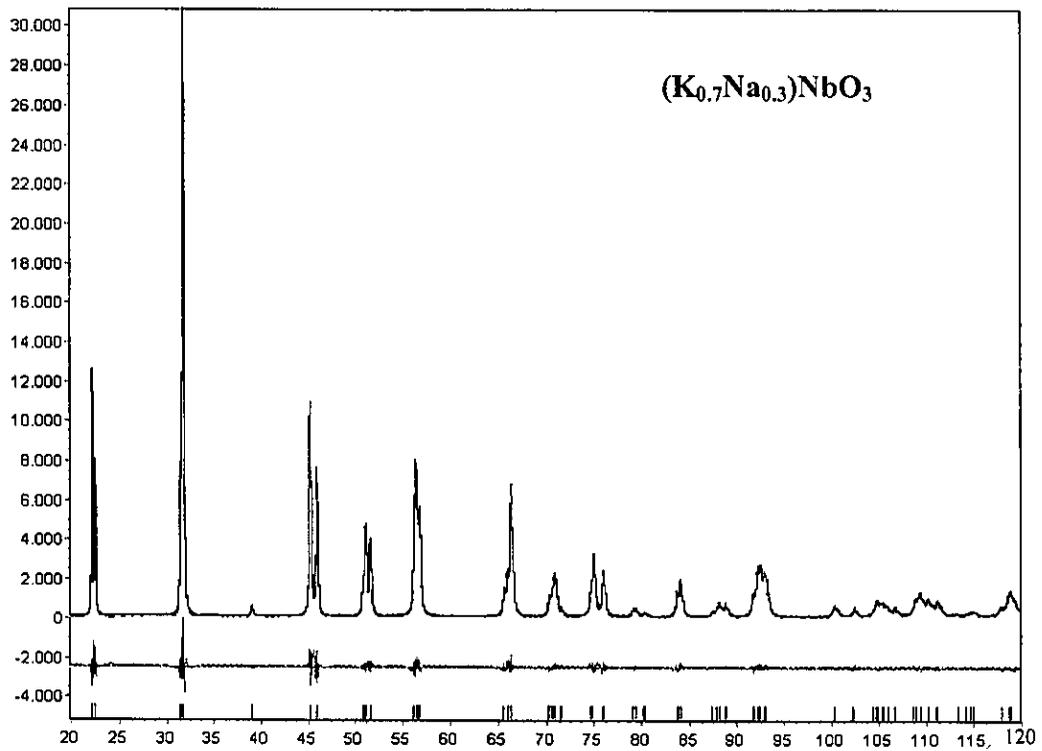


Figure IV-4: Diagramme de Rietveld de la phase $(K_{0.7}Na_{0.3})NbO_3$

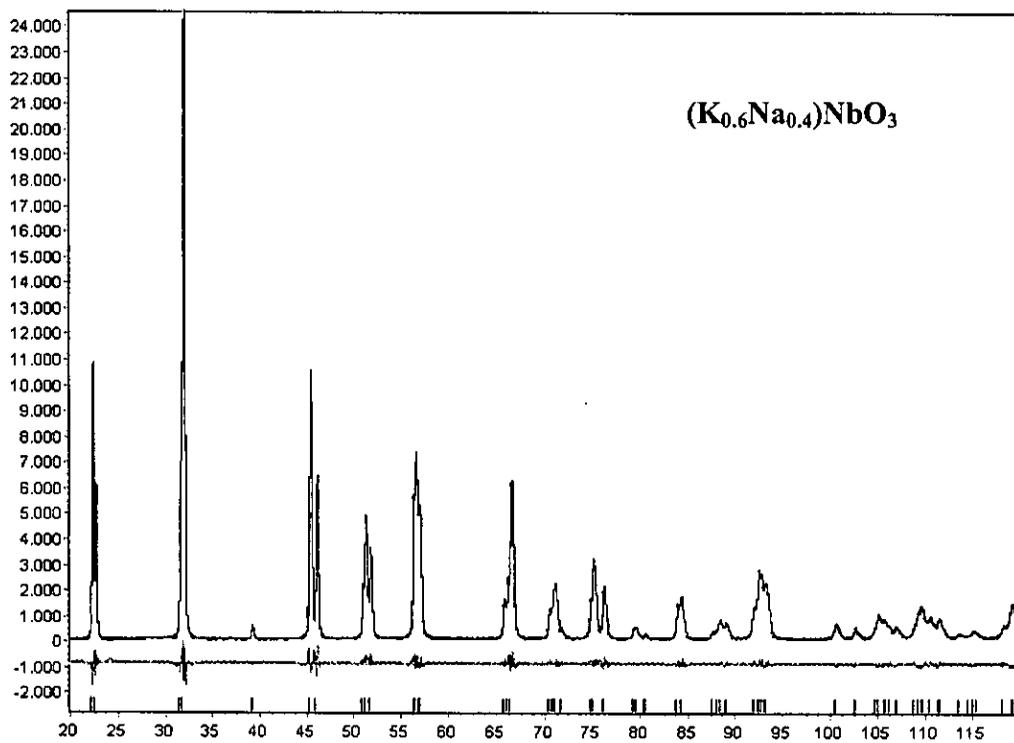


Figure IV-5 : Diagramme de Rietveld de la phase $(K_{0.6}Na_{0.4})NbO_3$

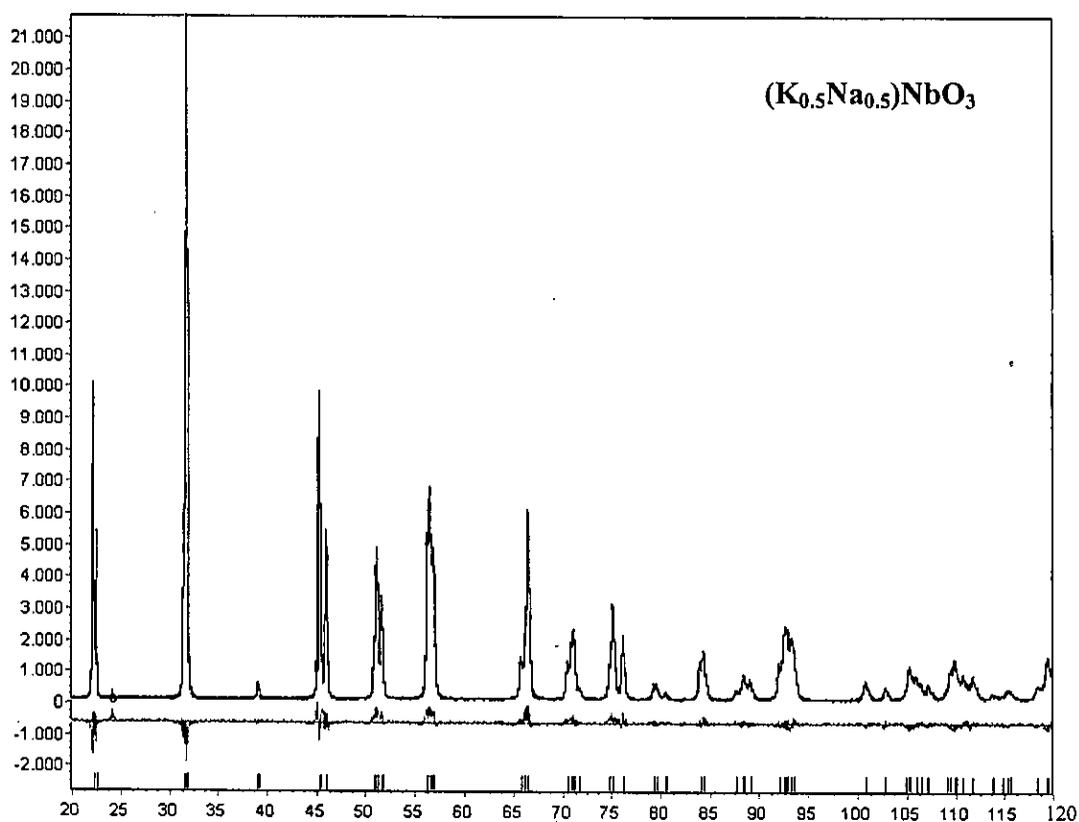


Figure IV-6 : Diagramme de Rietveld de la phase $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$

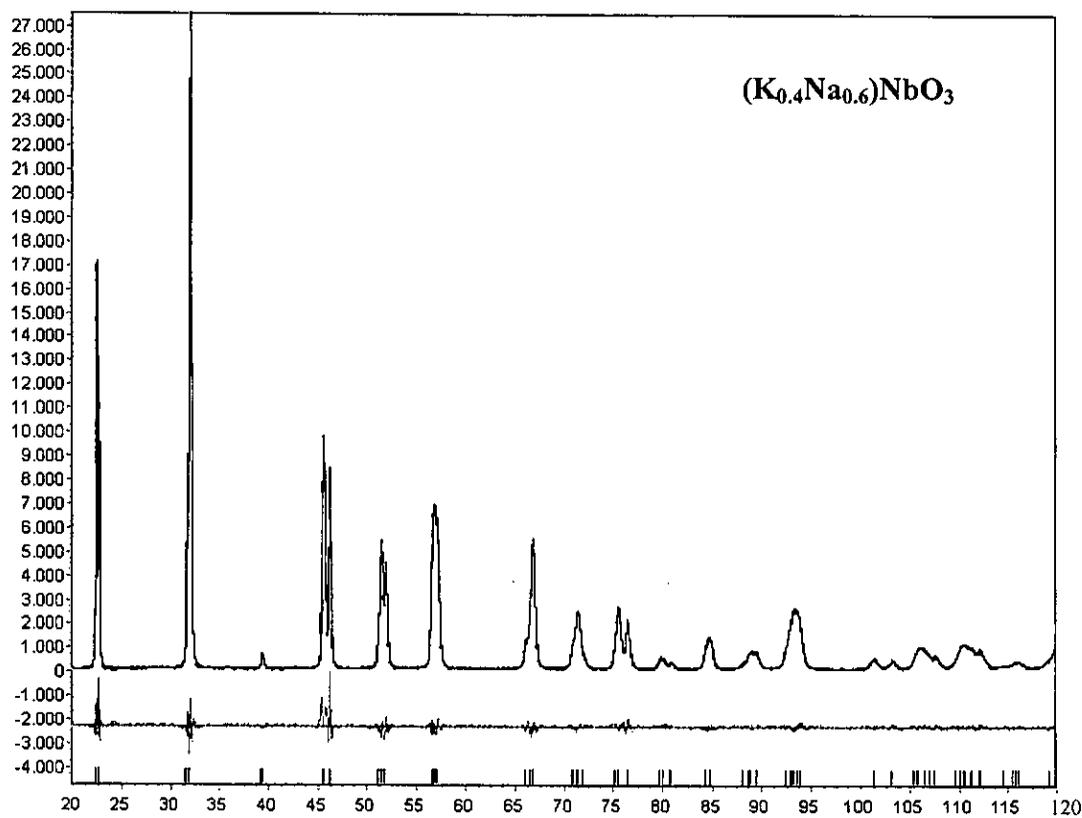


Figure IV-7: Diagramme de Rietveld de la phase $(K_{0.4}Na_{0.6})NbO_3$

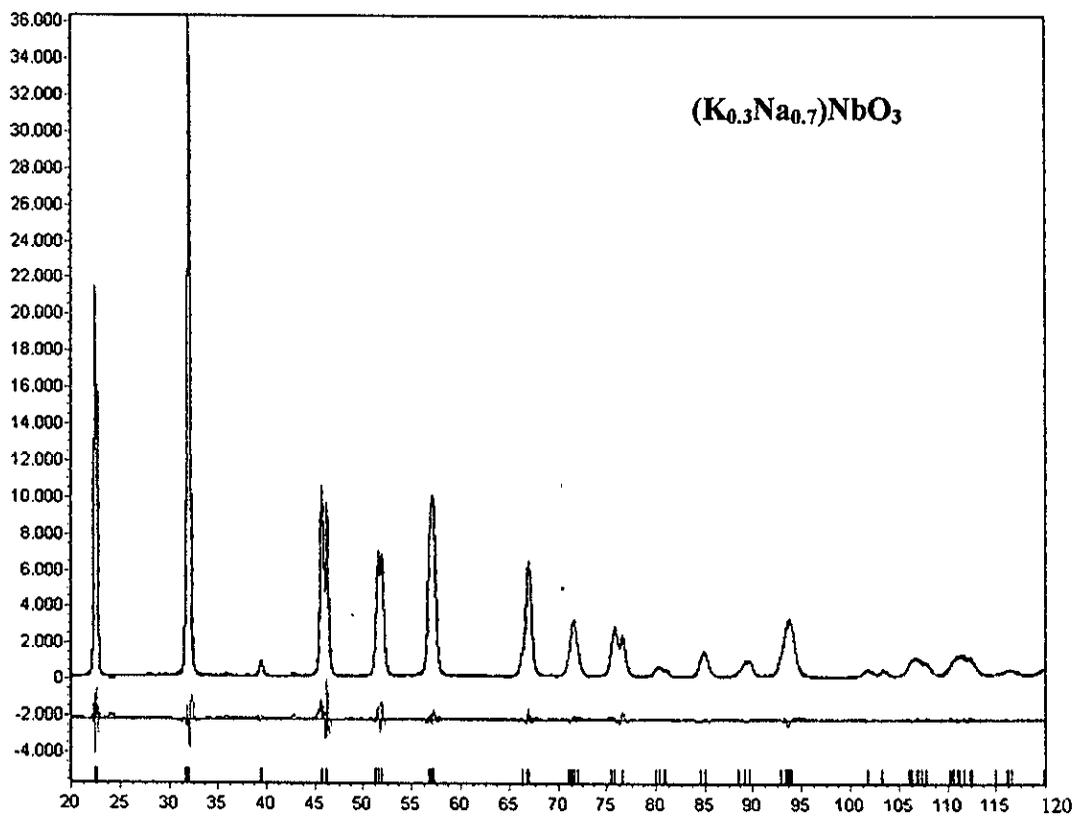


Figure IV-8 : Diagramme de Rietveld de la phase $(K_{0.3}Na_{0.7})NbO_3$

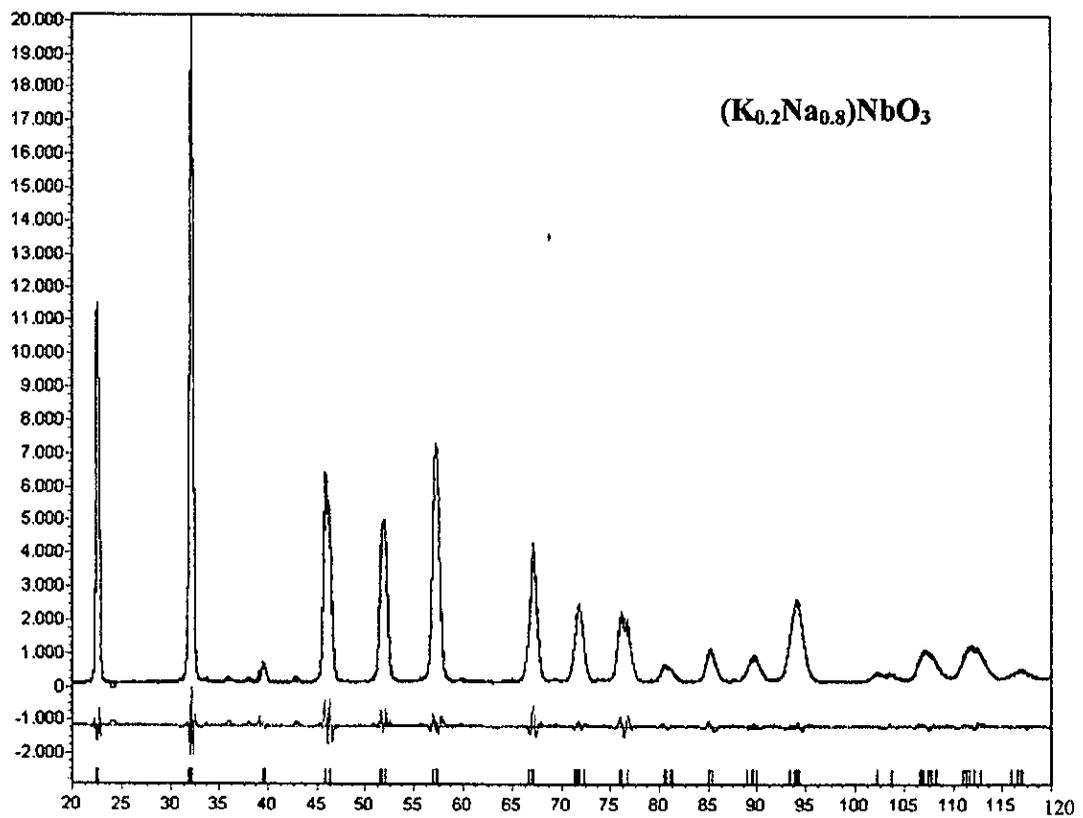


Figure IV- 9: Diagramme de Rietveld de la phase $(K_{0.2}Na_{0.8})NbO_3$

IV- 1- 6- 2 facteurs de reliabilité de l'affinement Rietveld

x	0	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
R _p (%)	8.893	6.118	5.219	7.003	6.451	5.786	5.721
R _{wp} (%)	11.603	8.525	7.460	8.988	9.172	8.434	7.877
R _{Bragg} (%)	6.226	1.421	1.683	4.417	2.654	1.410	1.212
χ^2	2.731	2.145	1.876	2.117	2.411	2.592	2.078

Tableau IV- 3 : facteurs de reliabilité

Les facteurs de reliabilité obtenus pour toutes les phases élaborées sont trouvés compris entre ($5.219 < R_p < 8.893$, $7.46 < R_{wp} < 11.60$) et montrent le bon accord entre les spectres observés et le modèle calculé, ces valeurs reflètent aussi la précision de la fonction de profil utilisée pour l'affinement.

Les facteurs de Bragg obtenus (compris entre 1.212 et 6.226), aussi Les valeurs du gof (compris entre 1.876 et 2.731) assurent cet accord entre les données expérimentales et le modèle structural utilisé.

Donc, en vue de cet accord entre le spectre observé et le spectre calculé on déduit que : les échantillons élaborés ont une symétrie orthorhombique avec le groupe d'espace A_{mm2} .

IV- 1- 6- 3 Données de l'affinement Rietveld

Les paramètres de la fonction de profil de raies pour les différentes phases élaborées sont cités dans le tableau ci-dessous :

x	0	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
U	0.0322 (4)	-0.005(2)	0.031(5)	0.018(4)	0.176(12)	0.042(20)	-0.197(30)
V	0.0337 (5)	0.005(2)	0.044(4)	0.029(3)	0.039(8)	0.439(15)	0.152(26)
W	0.0069(10)	-0.001(1)	-0.001(1)	0	-0.008(1)	-0.100(2)	-0.011(4)

Tableau IV- 4 : paramètres de profile

x	0	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
C	0.0150(1)	0.0219(1)	0.0214(1)	0.0175(1)	0.0261(1)	0.0403(0)	0.0254(1)
Zéro	0.438(3)	-0.099(3)	-0.410(1)	0.205 (2)	-0.165(2)	-0.176(3)	-0.142(2)

Tableau IV- 5 : données de l'affinement Rietveld.

C : constante d'échelle.

Zéro : différence entre la hauteur de l'échantillon et la surface référence.

IV- 1- 6- 4 Paramètres de maille

x	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V _c [Å ³]
0	3.9748 (1)	5.6932 (1)	5.7134 (1)	129.2904
0.3	3.9551 (1)	5.6611 (1)	5.6914 (1)	127.4317
0.4	3.9492 (1)	5.6518 (1)	5.6833 (1)	126.8518
0.5	3.9427 (1)	5.6405 (1)	5.6736 (1)	126.3821
0.6	3.9344 (1)	5.6203 (2)	5.6540 (2)	125.0241
0.7	3.9283 (1)	5.5995 (2)	5.6356 (2)	123.9635
0.8	3.9182 (1)	5.5821 (4)	5.6072 (4)	122.6395

Tableau IV- 6 : paramètres de maille des composés $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$

Les figures IV-10, IV-11, IV-12, IV-13 schématisent la variation des paramètres de maille a, b, c et du volume respectivement en fonction du taux de substitution.

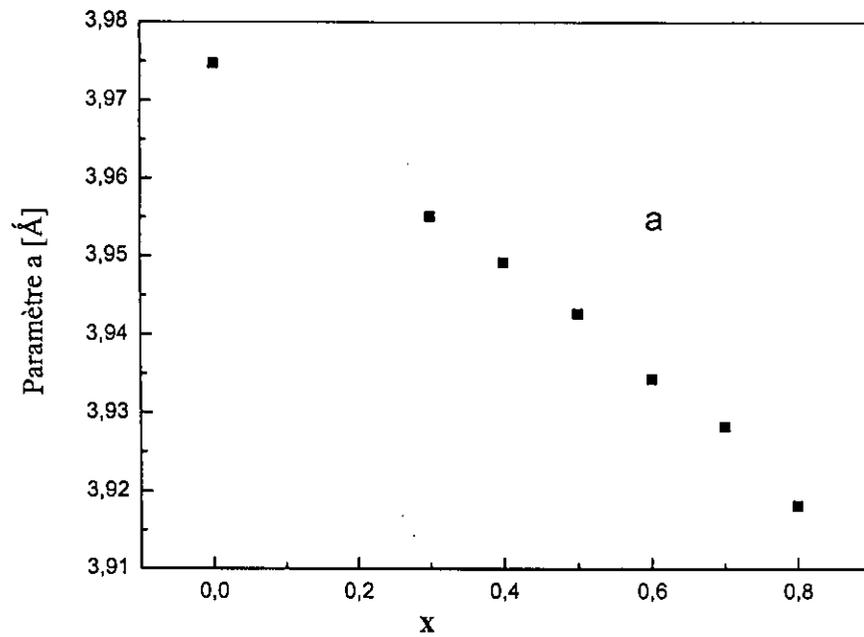


Figure IV-10 : variation du paramètre de maille a en fonction de x

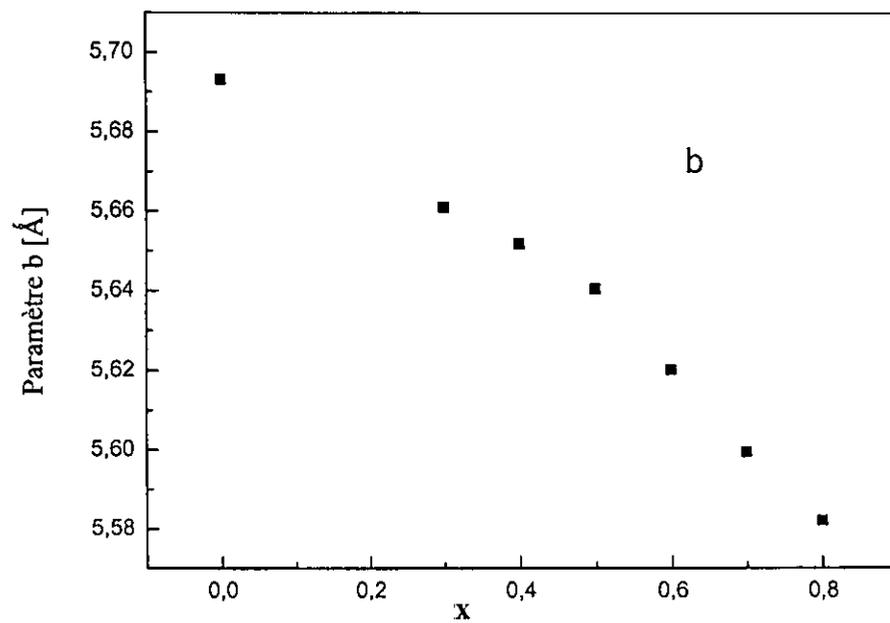


Figure IV-11 : variation du paramètre de maille b en fonction de x

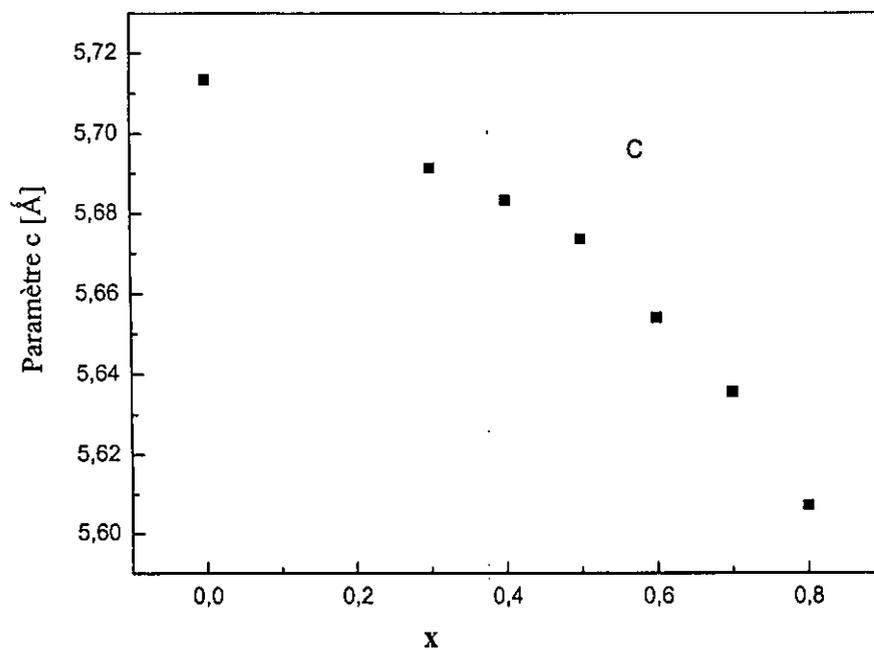


Figure IV- 12 : variation du paramètre de maille c en fonction de x

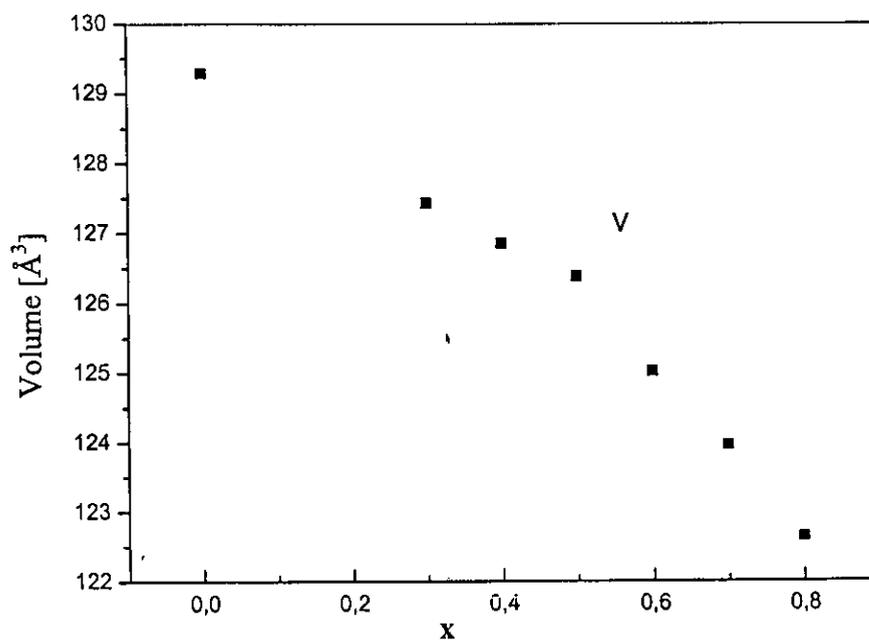


Figure IV- 13 : variation du volume de maille V en fonction de x

Les résultats obtenus de la variation du paramètre de maille en fonction du taux de substitution (représentés sous forme de schéma) montrent une décroissance continue de tous les paramètres de la maille élémentaire a , b , et c avec l'augmentation du taux de substitution, c'est-à-dire en passant du système $KNbO_3$ le système $NaNbO_3$ qui se traduit par une contraction du volume de la maille.

Cette décroissance du volume de la maille a été attendue car elle confirme l'incorporation des atomes de sodium aux sites de potassium, et comme ces deux cations ont la même charge (+1), on peut lier cette contraction du volume de la maille à l'effet de taille de ces deux cations : le sodium a une taille plus réduite que celle de potassium ($R_{(K^+)} = 1.51 \text{ \AA}$, $R_{(Na^+)} = 1.02 \text{ \AA}$).

IV- 1- 6- 5 Coordonnées atomiques

Les positions atomiques, les facteurs de déplacement thermiques (B), et les taux de substitution obtenus par l'affinement Rietveld sont cités dans le tableau ci-dessous.

x	Atome	x	y	z	B [\AA^2]	taux
0	K	0	0	0.0176 (10)	0.65 (4)	
	Nb	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0.35 (2)	
	O ₁	0	0	0.5437 (18)	0.12 (16)	
	O ₂	$\frac{1}{2}$	0.2599 (18)	0.2794 (16)	0.38 (9)	
0.3	K	0	0	0.0137 (11)	1.41 (4)	0.7
	Na	0	0	0.0137 (11)	1.41 (4)	0.3
	Nb	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0.92 (1)	1
	O ₁	0	0	0.5390 (16)	1.01 (12)	1
	O ₂	$\frac{1}{2}$	0.2500 (16)	0.2788 (14)	1.60 (12)	1
0.4	K	0	0	0.0073 (12)	1.62 (3)	0.6
	Na	0	0	0.0073 (12)	1.62 (3)	0.4
	Nb	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0.84 (1)	1
	O ₁	0	0	0.5358 (14)	0.91 (11)	1
	O ₂	$\frac{1}{2}$	0.2550 (10)	0.2866 (10)	0.93 (7)	1

0.5	K	0	0	0.0143 (11)	1.68 (5)	0.5
	Na	0	0	0.0143 (11)	1.68 (5)	0.5
	Nb	½	0	½	0.59 (1)	1
	O ₁	0	0	0.5396 (13)	0.34 (12)	1
	O ₂	½	0.2672 (13)	0.2803 (12)	0.83 (7)	1
0.6	K	0	0	0.0045 (24)	1.18 (5)	0.4
	Na	0	0	0.0045 (24)	1.18 (5)	0.6
	Nb	½	0	½	1.17 (1)	1
	O ₁	0	0	0.5262 (28)	1.97 (16)	1
	O ₂	½	0.2520 (16)	0.2834 (14)	1.89 (11)	1
0.7	K	0	0	0.0053 (25)	2.14 (5)	0.3
	Na	0	0	0.0053 (25)	2.14 (5)	0.7
	Nb	½	0	½	1.64 (1)	1
	O ₁	0	0	0.5303 (24)	1.83 (16)	1
	O ₂	½	0.2719 (23)	0.2838 (19)	3.14 (12)	1
0.8	K	0	0	0.0058 (31)	2.11 (5)	0.2
	Na	0	0	0.0058 (31)	2.11 (5)	0.8
	Nb	½	0	½	1.00 (1)	1
	O ₁	0	0	0.5407 (22)	0.71 (19)	1
	O ₂	½	0.2848 (37)	0.2831 (28)	2.81 (13)	1

Tableau IV- 7 : paramètres atomiques dans les structures $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$

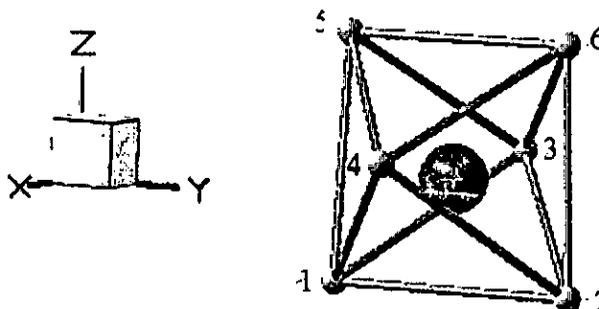
IV- 1- 6- 6 Description de la structure et discussion.

Toutes les phases $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ présentent une structure de type pérovskite.

A l'aide de logiciel Balls & Sticks (BS) version 1. 42 (2002) et en utilisant les positions atomiques obtenues par l'affinement Rietveld, on peut dessiner les structures des phases élaborées et calculer les distances et les angles interatomiques pour connaître la géométrie des octaèdres NbO_6 .

Dans chaque tableau on donne :

- Par la diagonal : les distances interatomique Nb-O en [Å].
- Les angles O-Nb-O sont donnés dans le haut du tableau en [°].
- La partie en bas du tableau contient les distances O-O en [Å].



Nb	O1	O2	O3	O4	O5	O6
O1	1.994	99.15	94.64	94.64	89.85	171.00
O2	2.959	1.994	94.64	94.64	171.00	89.85
O3	2.902	2.902	2.003	165.68	84.57	84.57
O4	2.902	2.902	3.975	2.003	84.57	84.57
O5	2.859	4.033	2.763	2.763	2.102	81.15
O6	4.033	2.859	2.763	2.763	2.734	2.102

Tableau IV-8 : $KNbO_3$: distances (Å), angles (°) dans les octaèdres NbO_6

Nb	O1	O2	O3	O4	O5	O6
O1	1.89	96.69	94.25	94.25	89.92	173.38
O2	2.831	1.89	94.25	94.25	173.38	89.92
O3	2.847	2.847	1.99	167.19	85.22	85.22
O4	2.847	2.847	3.955	1.99	85.22	85.22
O5	2.846	4.014	2.789	2.789	2.13	83.46
O6	4.014	2.846	2.789	2.789	2.831	2.13

Tableau IV-9 : $(K_{0.7}Na_{0.3})NbO_3$: distances (Å), angles (°) dans les octaèdres NbO_6

Nb	O1	O2	O3	O4	O5	O6
O1	1.884	99.84	93.78	93.78	89.71	170.45
O2	2.882	1.884	93.78	93.78	170.45	89.71
O3	2.825	2.825	1.985	168.23	85.52	85.52
O4	2.825	2.825	3.949	1.985	85.52	85.52
O5	2.842	4.008	2.801	2.801	2.138	80.74
O6	4.008	2.842	2.801	2.801	2.769	2.138

Tableau IV-10 : $(K_{0.6}Na_{0.4})NbO_3$: distances (Å), angles (°) dans les octaèdres NbO_6

Nb	O1	O2	O3	O4	O5	O6
O1	1.956	100.82	94.14	94.14	90.05	169.14
O2	3.014	1.956	94.14	94.14	169.14	90.05
O3	2.885	2.885	1.984	167.00	85.00	85.00
O4	2.885	2.885	3.943	1.984	85.00	85.00
O5	2.843	4.000	2.734	2.734	2.062	79.10
O6	4.000	2.843	2.734	2.734	2.626	2.062

Tableau IV-11 : $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$: distances (Å), angles (°) dans les octaèdres NbO_6

Nb	O1	O2	O3	O4	O5	O6
O1	1.872	98.33	92.81	92.81	89.83	171.84
O2	2.833	1.872	92.81	92.81	171.85	89.83
O3	2.785	1.785	1.973	171.39	86.75	86.75
O4	2.785	1.785	3.934	1.973	86.75	86.76
O5	2.827	3.986	2.816	2.816	2.124	82.018
O6	3.986	2.827	2.816	2.816	2.788	2.124

Tableau IV-12 : $(K_{0.4}Na_{0.6})NbO_3$: distances (Å), angles (°) dans les octaèdres NbO_6

Nb	O1	O2	O3	O4	O5	O6
O1	1.950	102.66	93.102	93.102	90.06	90.06
O2	3.045	1.950	93.102	93.102	167.28	90.06
O3	2.847	2.847	1.971	170.06	86.12	86.12
O4	2.847	2.847	3.928	1.971	86.12	86.12
O5	2.828	3.972	2.744	2.744	2.047	77.22
O6	3.972	2.828	2.744	2.744	2.554	2.047

Tableau IV-13 : $(K_{0.3}Na_{0.7})NbO_3$: distances (Å), angles (°) dans les octaèdres NbO_6

Nb	O1	O2	O3	O4	O5	O6
O1	2.002	105.17	94.03	94.03	94.3	164.53
O2	3.18	2.002	94.03	94.03	164.53	90.3
O3	2.907	2.907	1.972	166.71	84.71	84.71
O4	2.907	2.907	3.918	1.972	84.71	84.71
O5	2.83	3.956	2.67	2.67	1.991	84.23
O6	3.956	2.83	2.67	2.67	2.403	1.991

Tableau IV-14 : $(K_{0.2}Na_{0.8})NbO_3$: distances (Å), angles (°) dans les octaèdres NbO_6

Pour connaître la distinction entre le barycentre de charges positives et celui de charges négatives dans les octaèdres NbO_6 . On a pris un cation Nb^{+5} à la position (0.5, 0.5, 0) puis on a cherché le barycentre des charges O^{-2} qui l'ont tour, les résultats obtenus sont cité dans le tableau ci-dessous :

x	0	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
x	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
y	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
z	0.034	0.032	0.031	0.034	0.031	0.033	0.037

Tableau IV- 15 : barycentre des charges O^{-2} dans un octaèdre

Toutes les valeurs des distances Nb-O obtenues tournent autour de 2Å (elles sont comprises entre 1.872 Å et 2.38 Å) ; dans un même octaèdre on ne trouve que les sites de même symétrie équidistants (dans un octaèdre bien régulier ; toutes ces distances sont égales).

Les valeurs des angles O-Nb-O sont comprises entre (77.22 et 105.17) ou (166.71 et 173.83) alors que dans un octaèdre bien régulier ces angles sont droits ou plats respectivement.

Les distances O-O (arêtes d'octaèdre ou diagonales) sont trouvées comprises entre (3.918Å et 4.033 Å) ou (2.403Å et 3.180Å).

D'après les résultats obtenus sur la géométrie des octaèdres NbO_6 nous constatons qu'ils sont distordus et inclinés car tous les angles et les distances interatomiques sont différents que ceux d'un octaèdre régulier.

Les deux diagonales selon b et c sont égales et plus grandes que la diagonale selon l'axe a ce qui nous permet de dire que les octaèdres NbO_6 sont comprimés (aplatis) selon l'axe a qui est dû à l'effet stérique. Cette compression diminue avec l'augmentation du taux de substitution.

L'écart des angles O-Nb-O de l'angle droit ou plat indique l'inclinaison des octaèdres NbO_6 par rapport à leur position alignée, cette inclinaison conduit à la réduction de la symétrie des cations K^+ (Na^+) traduite par un changement des longueurs de liaisons K-O (Na-O), (figure IV-17).

Pour mieux illustrer les déformations et les inclinaisons des octaèdres NbO_6 ; nous avons utilisé un schéma éclaté de la structure KNbO_3 ainsi que des projections de cette même structure suivant différents axes.

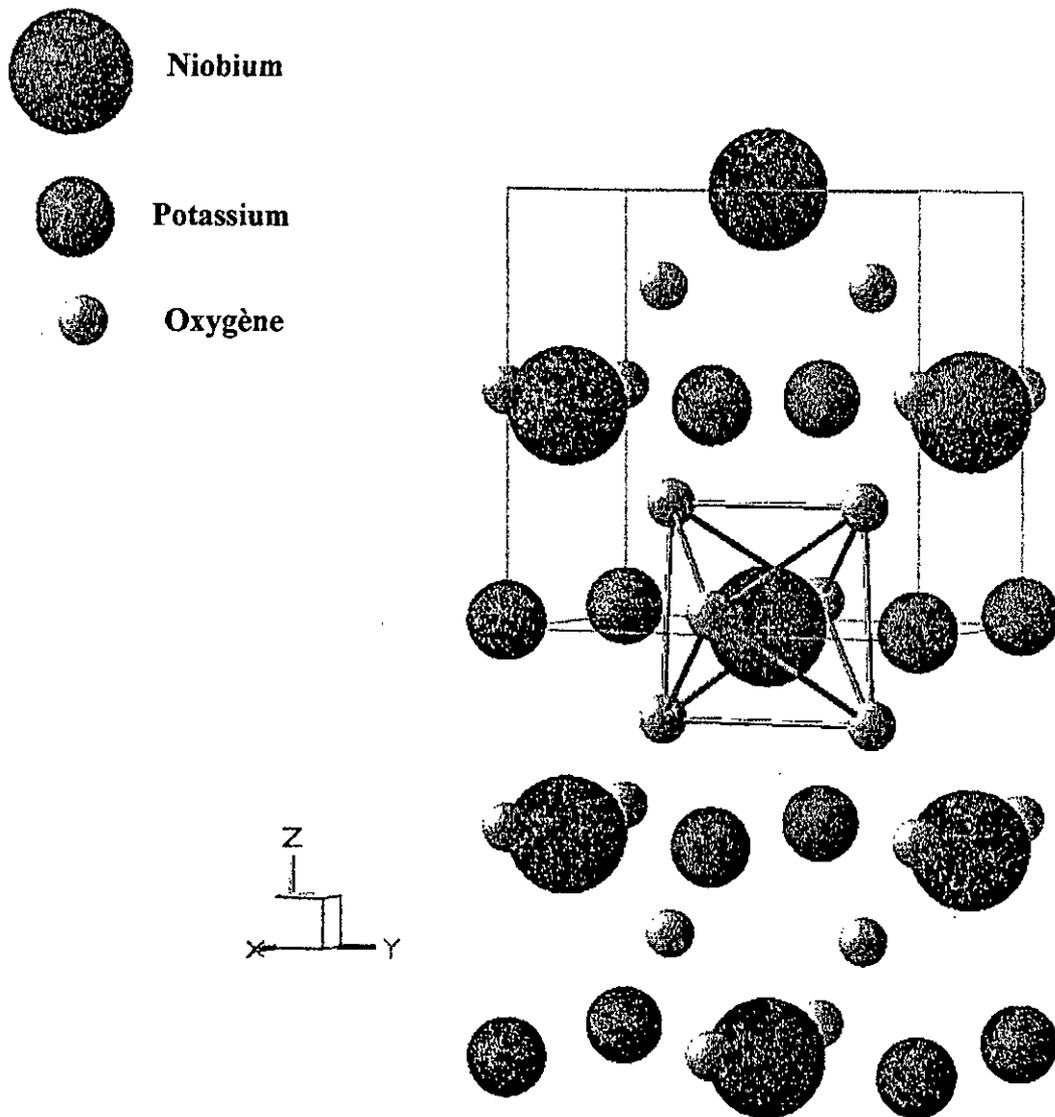


Figure IV- 14 : *structure de la phase KNbO₃*

[001]

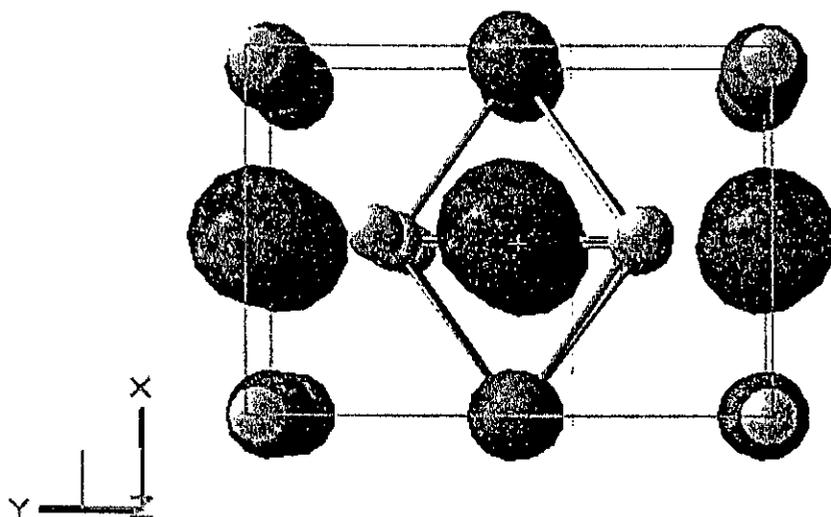


Figure IV-15 : projection de la structure suivant la direction [001]

[100]

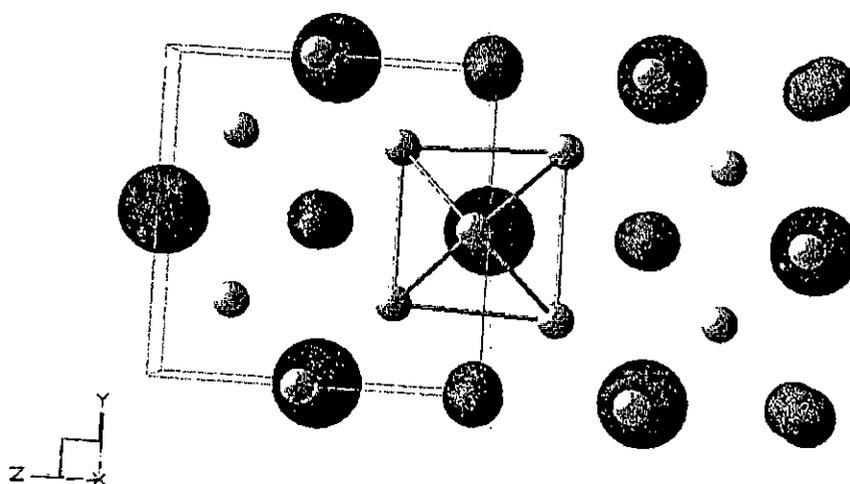


Figure IV-16 : projection de la structure suivant la direction [100]

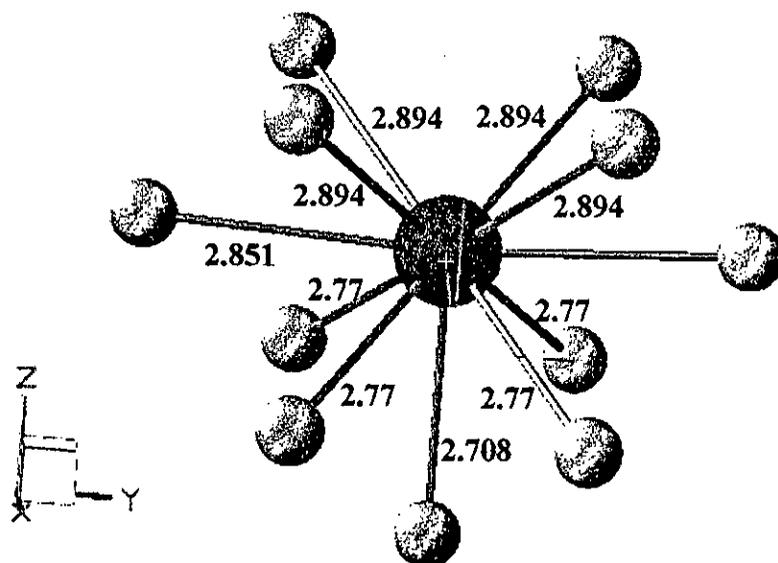


Figure IV- 17 : *Environnement des atomes de potassium (sodium)*

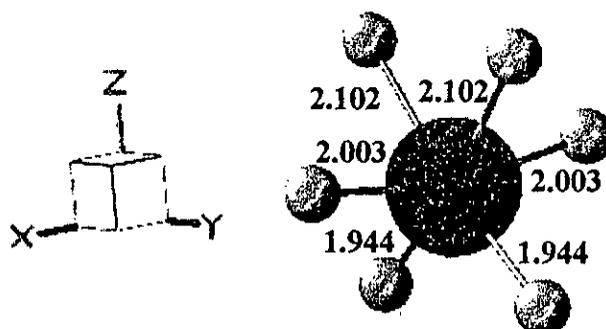


Figure IV- 18 : *Environnement des atomes Niobium.*

IV- 2 Caractérisation microstructurale des poudres élaborées

La nature isolante des niobates de potassium ($E_g = 3.3 \text{ ev}$) oblige pour leur observation au microscope électronique à balayage de déposer une couche de carbone de quelques nanomètres (une métallisation des échantillons mis sous forme des pastilles).

IV- 2- 1 Contraste topographique

Les photographies obtenues sont représentées ci-dessous :

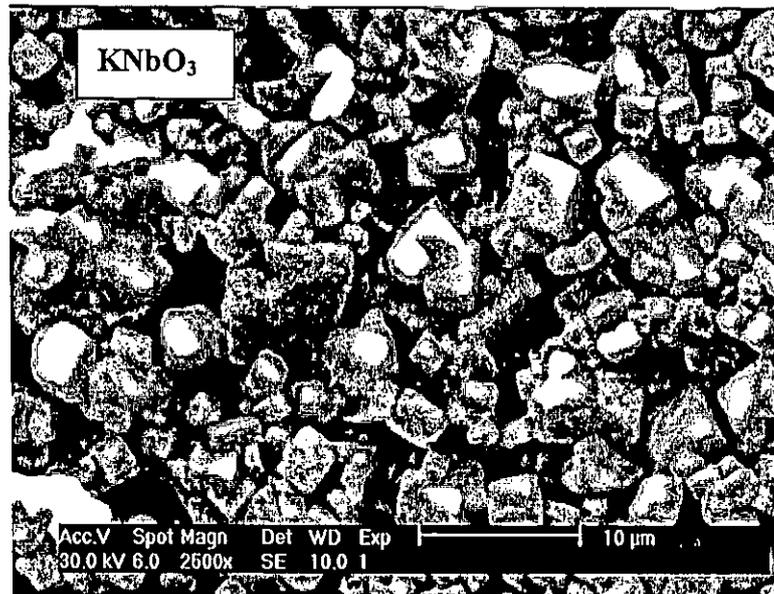


Figure IV- 19 : photographie par MEB de KNbO_3

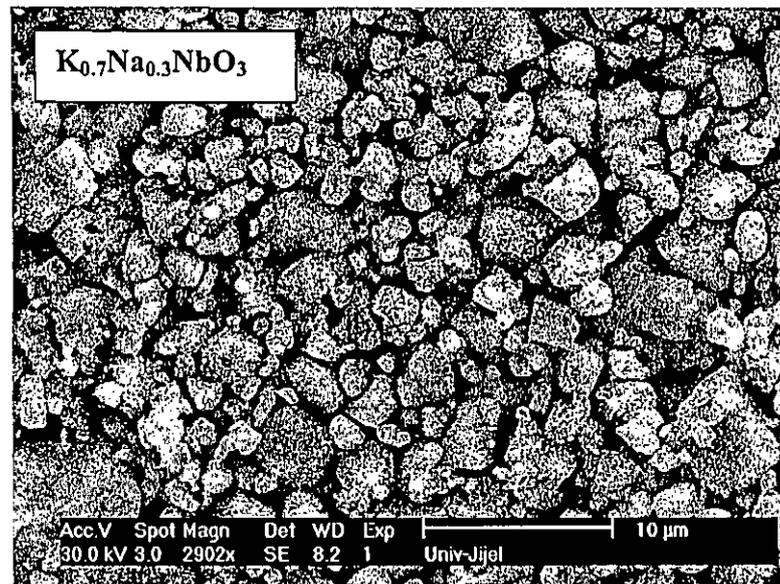


Figure IV- 20 : photographie par MEB de $(\text{K}_{0.7}\text{Na}_{0.3})\text{NbO}_3$

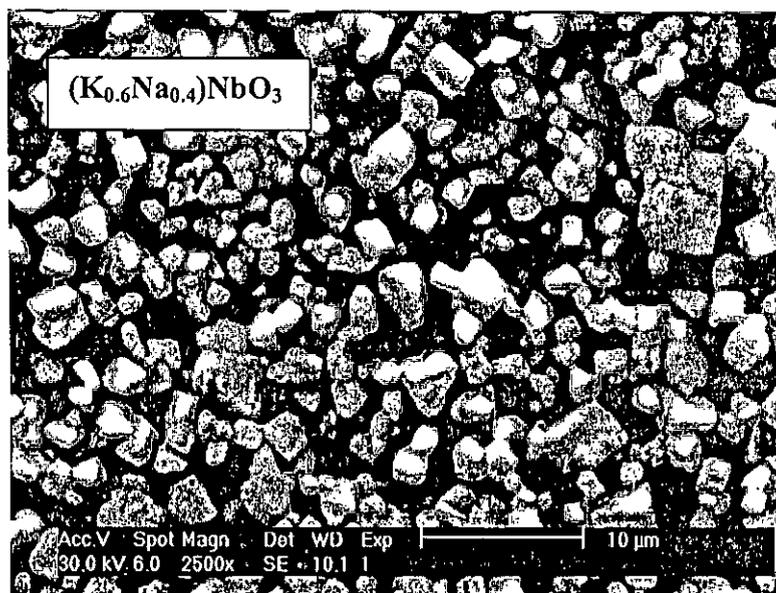


Figure IV- 21 : photographie au MEB de $(K_{0.6}Na_{0.4})NbO_3$

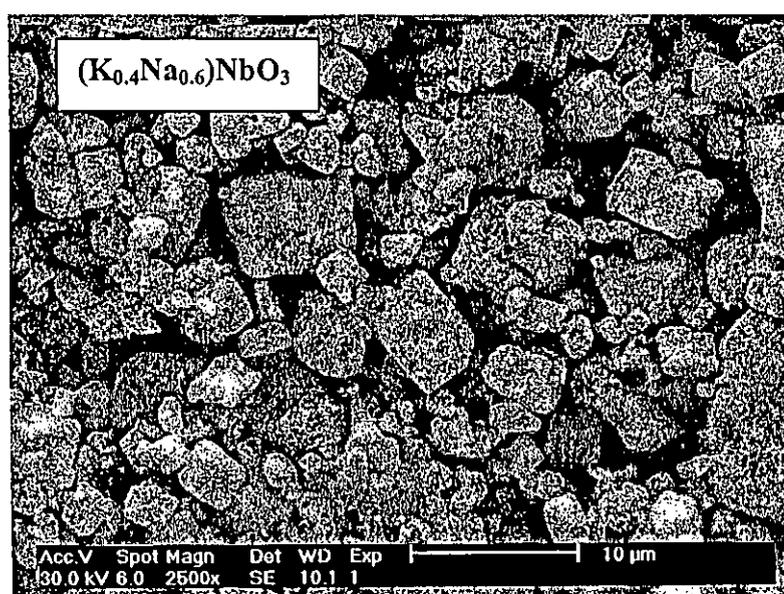


Figure IV- 22 : photographie au MEB de $(K_{0.4}Na_{0.6})NbO_3$

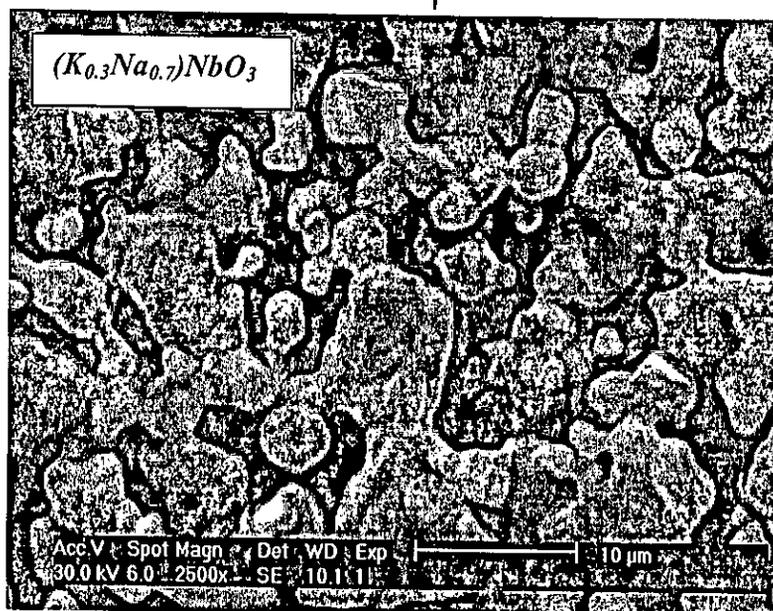


Figure IV- 23 : photographie par MEB de $(K_{0.3}Na_{0.7})NbO_3$

Les photographies obtenues par microscope électronique à balayage pour la phase $KNbO_3$ montrent que les poudres élaborées sont constituées de très petits grains de morphologie géométrique avec une taille très variée comprise entre $1.08 \mu\text{m}$ et $4.07 \mu\text{m}$.

Pour les composés $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ avec $x = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$ la morphologie géométrique diminue progressivement avec l'augmentation du taux de substitution conformément aux résultats rapportés dans la littérature [36].

D'autre part on peut constater que le contraste topographique varie d'un grain à l'autre (entre le gris et le blanc). Ceci est dû au fait que l'angle d'incidence du faisceau primaire varie selon l'orientation des grains ce qui conduit à la variation des taux d'électrons secondaires détectés.

IV-2-2 Microanalyse quantitative des poudres élaborées

Une microanalyse chimique qualitative et quantitative des poudres élaborées par rayons x à été faite afin d'obtenir une information rapide sur leurs composition chimique. Cette analyse a donné les résultats suivants :

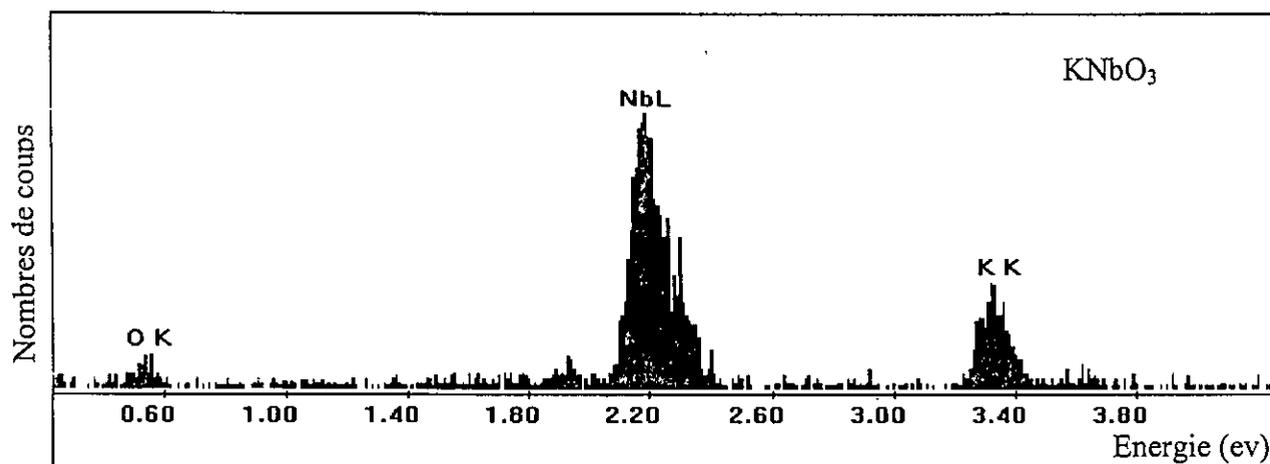


Figure IV-24 : spectre EDAX de KNbO₃

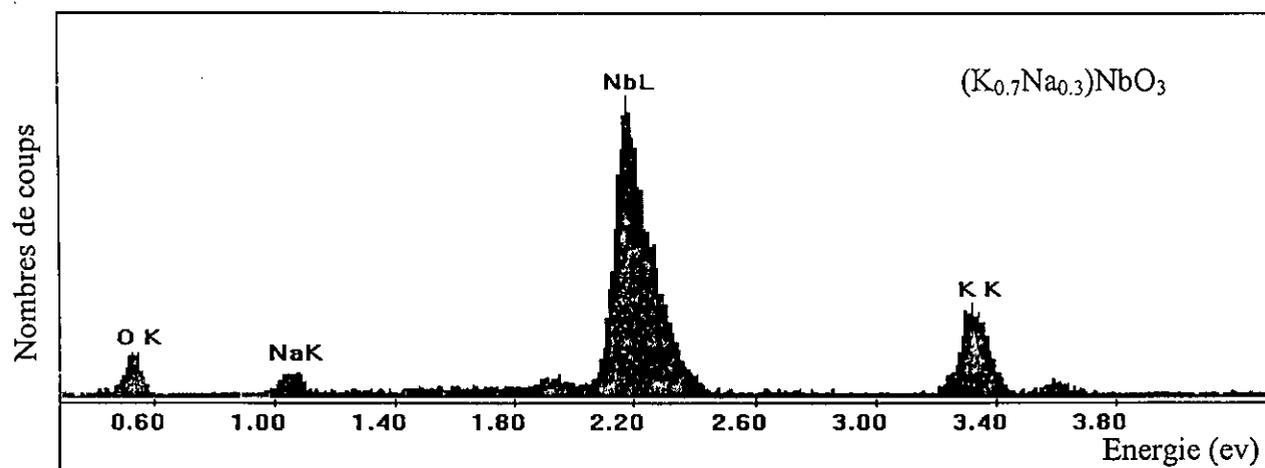


Figure IV-25 : spectre EDAX de (K_{0.7}Na_{0.3})NbO₃

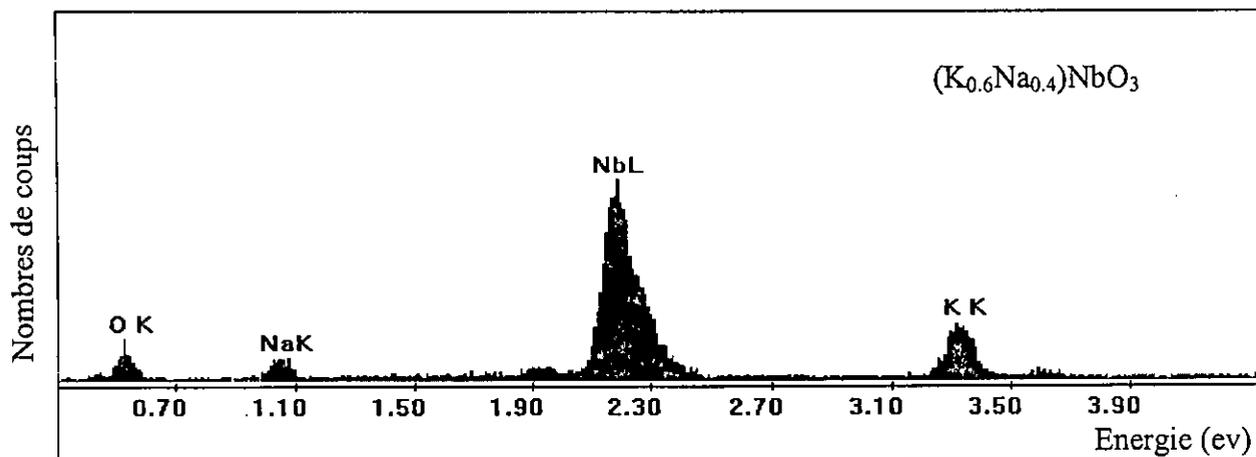
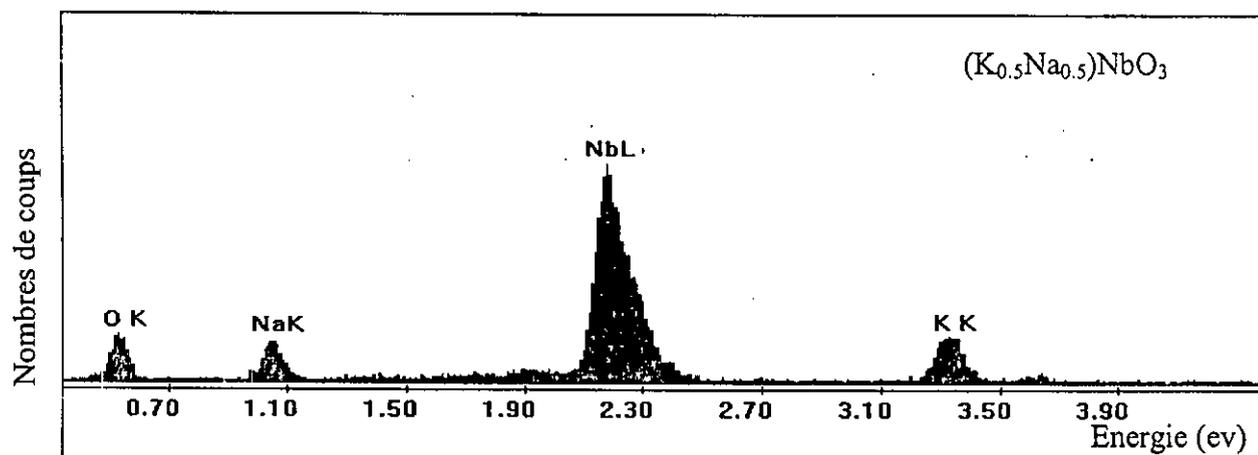
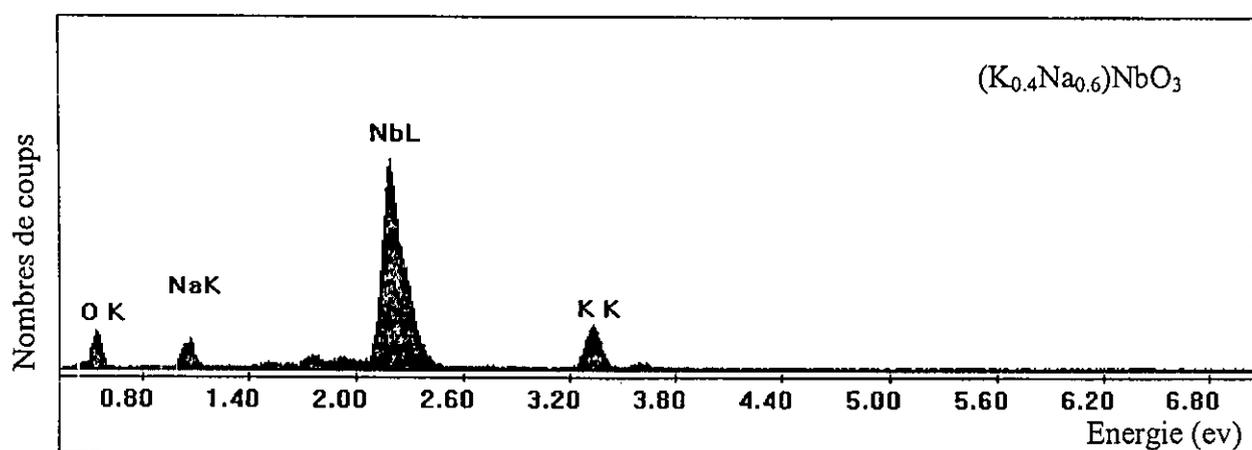
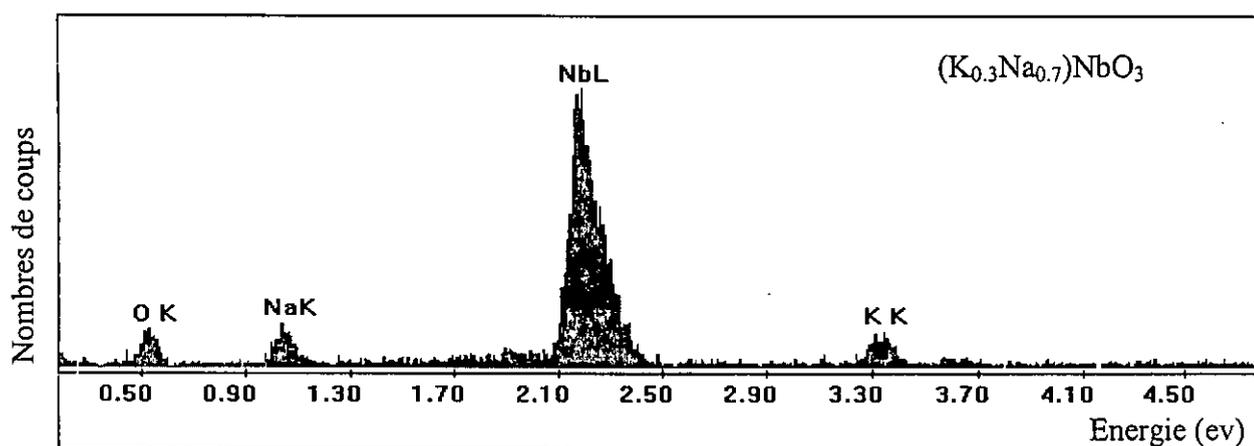


Figure IV-26 : spectre EDAX de (K_{0.6}Na_{0.4})NbO₃

Figure IV-27 : spectre EDAX de $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$.Figure IV-28 : spectre EDAX de $(K_{0.4}Na_{0.6})NbO_3$ Figure IV-29 : spectre EDAX de $(K_{0.3}Na_{0.7})NbO_3$

x	atome	Pourcentage massique		Pourcentage atomique	
		théorique	Expérimental	théorique	Expérimental
0	O	26.67	25.76	60	56.76
	Nb	51.61	58.62	20	22.54
	K	21.72	16.07	20	20.6
0.3	O	27.40	26.06	60	58.48
	Nb	53.04	56.26	20	21.74
	K	15.62	12.19	14	11.19
	Na	3.94	5.50	6	8.58
0.4	O	27.65	23.61	60	55.52
	Nb	53.54	59.27	20	24.00
	K	13.51	11.15	12	10.72
	Na	5.30	5.96	8	9.76
0.5	O	27.91	25.75	60	57.68
	Nb	54.03	57.41	20	22.15
	K	11.37	9.46	10	8.67
	Na	6.68	7.38	10	11.50
0.6	O	28.17	27.81	60	59.88
	Nb	54.54	55.56	20	20.60
	K	9.18	8.74	8	7.70
	Na	8.10	7.89	12	11.82
0.7	O	28.44	25.66	60	56.58
	Nb	55.06	58.35	20	22.19
	K	6.85	5.44	6	4.92
	Na	9.54	10.55	14	16.21

Tableau IV-16 : pourcentage massique et atomique des phases élaborées

<i>Formule idéale</i>	<i>Formule trouvée</i>
KNbO_3	$\text{K}_{1.03}\text{Nb}_{1.13}\text{O}_{2.84}$
$(\text{K}_{0.7}\text{Na}_{0.3})\text{NbO}_3$	$(\text{K}_{0.57}\text{Na}_{0.43})\text{Nb}_{1.08}\text{O}_{2.92}$
$(\text{K}_{0.6}\text{Na}_{0.4})\text{NbO}_3$	$(\text{K}_{0.54}\text{Na}_{0.48})\text{Nb}_{1.2}\text{O}_{2.78}$
$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$	$(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.57})\text{Nb}_{1.11}\text{O}_{2.88}$
$(\text{K}_{0.4}\text{Na}_{0.6})\text{NbO}_3$	$(\text{K}_{0.39}\text{Na}_{0.59})\text{Nb}_{1.03}\text{O}_{2.99}$
$(\text{K}_{0.3}\text{Na}_{0.7})\text{NbO}_3$	$(\text{K}_{0.25}\text{Na}_{0.81})\text{Nb}_{1.11}\text{O}_{2.83}$

Tableau IV-17 : stoechiométrie des phases élaborées.

On peut constater à partir des tableaux IV-16 et IV-17 que les résultats expérimentaux relatifs à la stoechiométrie s'accordent bien avec les résultats théoriques calculés. Ceci traduit une bonne maîtrise de la méthode d'élaboration des échantillons choisis.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans cette thèse l'objectif de notre travail consiste en l'étude de la phase $KNbO_3$ et quelques composés de la solution solide de substitution $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$, pour ce faire nous avons procédé à la synthèse de ces composés par la voie classique de la chimie du solide (réaction à l'état solide) en prenant des valeurs de x compris entre 0.3 et 0.8.

Une étude structurale et microstructurale des poudres élaborées a été effectuée par diffractométrie des rayons x (*DRX*) et microscopie électronique à balayage (*MEB*) respectivement. La caractérisation quantitative a été réalisée par *RX*.

L'enregistrement des digrammes de diffraction et leur analyse nous a permis d'identifier les phases présentes, d'indexer les plans réflecteurs, et de faire un affinement global de la structure par la méthode de Rietveld. L'analyse des résultats obtenus a donné lieu à certaines conclusions qu'on peut résumer dans les points suivants

L'obtention d'une phase pure bien cristallisée de niobate de potassium $KNbO_3$ à structure pérovskite est possible par une réaction à l'état solide à partir d'un mélange non stoechiométrique de K_2CO_3 et Nb_2O_5 calciné à 850° . L'affinement global de la structure par la méthode de Rietveld (paramètres de maille, positions atomiques) a montré une bonne cristallisation de la phase dans le système orthorhombique A_{mm2} .

Les différents composés de la solution $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ ont été préparés par la même voie en substituant le sodium au potassium. Leur étude structurale confirme la bonne formation de ces phases pour toutes les valeurs de x avec la même symétrie que celle du $KNbO_3$ alors que le volume de la maille élémentaire diminue avec l'augmentation du taux de substitution, nous avons attribué ce résultat à l'effet de taille comme les cations ont la même charge (+1).

Les mesures des distances et des angles interatomiques et le calcul de la distinction entre le barycentre de charges positives et celui de charges négatives nous a permis de voir la distorsion et l'inclinaison des octaèdres NbO_6 .

Les photographies obtenues par le microscope électronique à balayage (MEB) de la phase $KNbO_3$ montrent une morphologie géométrique des particules formées de taille comprise entre $1.08 \mu\text{m}$ et $4.07 \mu\text{m}$.

Pour les compositions $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$; la morphologie géométrique disparaît en augmentant le taux de substitution et la taille des grains diminue.

La caractérisation topographique des échantillons nous a permis ensuite d'effectuer des analyses chimiques quantitatives par rayons x à l'intérieur et entre les grains observés. Ces analyses ont confirmé la présence d'une seule phase dans tous les grains explorés.

En effet, la maîtrise de la méthode d'élaboration entreprise dans le cadre de ce travail nous permettra d'entamer ultérieurement la caractérisation optique des phases obtenues.

Références

Références

- [1]. J.R. Hook, H.E. Hall, "Solid state physics", University of Manchester, England (1991).
- [2]. M. Brousseau, "Physique du solide: propriétés électroniques", université de Toulouse, France (1992).
- [3]. F. Cardarelli, "Materials Handbook", University of Canada, (2001).
- [4]. H.D. Megaw. Proc. Phys. Soc. Lond., 58 (1946) 133.
- [5]. V.M. Goldschmidt., T. Barth., G. Lunde, skr. norske vidensk Akad. Matem. Naturvid KI., 7 (1925)
- [6]. B.T. Matthias, E.A. Wood, N. Holden, Phys. Rev., 26 (1949) 175.
- [7]. B.T. Matthias, J.P. Remeika, Phys. Rev., 82 (1951) 727.
- [8]. M.K. Chun, L. Goldberg, J.F. Weller, Appl. Phys. Lett., 53 (13) (1988) 26.
- [9]. D. Fluck, P. Gunter, IEEE Journal of selected Topics in quantum electronics, 6 (2000).
- [10]. K. Yamanouchi et al., journal of European ceramic society, 21(2001) 2791-2795
- [11]. A. Wood, Acta Cryst. , 4 (1951) 353.
- [12]. G. Shirane, H. Danner, A. Pavlovic. R. Pepinsky, Phys. Rev., 93 (1954) 672.
- [13]. A.W. Hewate, J. Phys. C. Solid State Phys, 6 (1973) 2559-2572.
- [14]. A.I. Frenkel, E.A. Stern, Y. Yacoby, Materials research laboratory, university of Illinois at Urbana.
- [15]. U.J. Fluckiger, D.P. Fak, University of Zurich.
- [16]. J.F. Nye, "Physical Properties of Crystals", Oxford University, press. London. (1964)
- [17]. M. Zgonik, C. Medrano, M. Ewart, H. Wuest., P. Gunter, Optical engineering, 34(7) (1995)1930-1935.
- [18]. P. Gunter, Japan. J. Appl. Phys., 16 (1977) 1727.
- [19]. S. Wada, K. Muraoka, H. Kakemoto, H. Kumagai, T. Tsurumi, IEEE (2002).
- [20]. C. Tang Sah, "Fundamentals of solid-state electronics", University of Florida, USA, (1991).
- [21]. F. Wiesendanger, Ferroelectrics, 6 (1974) 263

- [22]. Y. Kabayashi, S. Endo, K. Deguchi, L. C. Ming, G. Zou, *solid state communications*, 12 (2001) 515- 517.
- [23]. B. Zysset, I. Biaggio, P. Gunter, *J. Opt. Soc. Am. B*, 9 (3) (1992) 380.
- [24]. A. Radoua, D. Khatib, *laboratoire de physique du solide théorique, Université de Maroc*.
- [25]. E. Wiesendanger, *ferroelectrics*, 1 (1970) 141.
- [26]. M. Milata, K. Wojcik, K. Zieleniec, *Institute of Physics, University of Silesia. Poland*
- [27]. J. P. Hiugnard, *Institut d'Optique, Unité associée au CNRS, France*.
- [28]. P. Günter, *Optics communications*, Vol. 11, 3 (1974).
- [29]. G. Bruhat, "Cours de physique générale", *Optique, Masson, Paris* (1992).
- [30]. J.C. Baurmert, *Dissertation Nr 7802, ETH Zürich* (1985).
- [31]. J. Philibert et al., "Métallurgie du minerai au matériaux", *Masson, Paris* (1998).
- [32]. M. Ichiki, L. Zhang, M. Tanaka, R. Maeda, *Journal of the European ceramic society*, 24(2004)1693- 1697.
- [33]. I.P. Raevski, S.A. Prosandeev, *Journal of physics and chemistry of solids* 63 (2002) 1939- 1950.
- [34]. K. Singh, V. Lingwal, S.C.Bhatt, N.S.Panwar, *Materials research Bulletin*, 36 (2001) 2365-2374.
- [35]. G. Shirane, R. Newnhan, R. Pepinsky, *physical Review*. Volume 96. 9 (1954) 581-588.
- [36]. R. Wang, R. Xie, T. Sekiya, Y. Shimojo, *Materials Research Bulletin*, 39 (2004) 1709- 1715.
- [37]. D. Segal, *J. Mater. Chem.*, 7(8) (1997)1297-1305.
- [38]. Mastafa. M. Amini, and Michael. D. Sacks, *Am. Ceram. Soc*, 74 (1) 53-59 (1991).
- [39]. S.I. Hirano et al, *journal of the European Ceramic Society*, (2003).
- [40]. H.J Kim, E. Matijevic, *J. Mater. Res.*, 7,(1992) 918
- [41]. C.H. Lu et al, *Materials letters*, 34 (1998) 172-176.
- [42]. J.F. Lu, X.L. Li, Y.D. Li, *Journal of crystal growth*, 247 (2003) 419-424.
- [43]. C.H. Lu et al, *Materials letters*, 55 (2002) 121-125
- [44]. U. Fluckiger, H. Arend, *Journal of Crystal growth*, 43 (1978), 406-416.
- [45]. W. Xing, H. Looser, H. Wuest, H. Arend, *Journal of crystal growth*, 78 (1986) 431-437.

- [46]. P.D. Durugkar, A.G. Katpatal, *Journal of crystal growth*, 162 (1996) 161-166
- [47]. H.C. Zeng, *Journal of crystal growth*, 173 (1997) 446-455.
- [48]. K. Toda, *Solid State Ionics*, 154-155 (2002) 393-398.
- [49]. T. Takagi, T. Fijii, Y. Sakabe. *Journal of crystal growth*, 259 (2003) 296-301.
- [50]. J. Hulliger, *crystal growth*, vol. 26, 12 (1991) 1385-1392.
- [51]. A. Reisman, F. Holtzberg, *J. Am. Soc.*, 77[8]. (1955) 2115- 2119.
- [52]. U. Fluckiger, H. Arend, *crystal growth*, vol. 56, 6 (1977) 575-577.
- [53]. C. Kittel, "Physique de l'état solide", Dunode (1983).
- [54]. J. J. Rousseau, "cristallographie géométrie et radiocristallographie". Masson (1995).
- [55]. L. Smart, E. Moore. "Introduction à la chimie du solide", Masson (1997).
- [56]. J.P. Eberhart. "Analyse structurale et chimique des matériaux" Dunod. (1997).
- [57]. J.L. Martin, A. George. "Traité des matériaux. Presses polytechniques universitaires Romandes (1998).
- [58]. H. M. Rietveld, *J. Appl Cryst*, 2 (1969) 65-71
- [59]. D. E. Cox, *Powder diffraction, Handbook and synchrotron radiation Vol.3*, p 159-200, edited by G.B raw and D.E. Moncton, Elsevier science publisher. BV (1991).

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحضير مركبات فيروكهربائية ذات تركيبة بيروفسكايت $KNbO_3$ و بعض عناصر المحلول الجامد الإبدالي $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ عن طريق المعالجة الحرارية في الحالة الصلبة. كل المركبات المتحصل عليها تم تحليلها بواسطة الأشعة السينية و دراستها بالاعتماد على برامج خاصة بذلك من أجل معرفة الأطوار المتكونة في المساحيق المستحضرة، فهرسة المستويات العاكسة، تسوية أولية لأبعاد الخلية و في النهاية تسوية كلية لبنائها باستعمال طريقة ريتفالد .

النتائج المتحصل عليها بينت إمكانية تحضير الطور $KNbO_3$ بطريقة المعالجة الحرارية في الحالة الصلبة انطلاقاً من خليط غير متعادل من Nb_2O_5 و K_2CO_3 و مع معالجة حرارية عند 850 درجة مئوية، تسوية البنية بينت البلورة الجيدة لهذا الطور في النظام المعيني المستقيم ذي التناظر A_{mm2} .

بالاعتماد على عملية الاستبدال و باستعمال نفس طريقة التحضير، النتائج المتحصل عليها لعناصر المحلول الجامد الإبدالي $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ تبين بقاء نفس التناظر مع تقلص حجم الخلية بازدياد نسبة الاستبدال الذي يرد إلى مفعول الحجم بما أن الأيونات المستبدلة لها نفس الشحنة (+1).

الصور المتحصل عليها بواسطة المجهر الإلكتروني بالمسح للطور $KNbO_3$ بينت تشكل جسيمات هندسية الشكل ذات أحجام محصورة بين 1.08 و 4.07 ميكرومتر. بالنسبة للعناصر $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ نلاحظ زوال الشكل الهندسي كذلك ازدياد نسبة الاستبدال مع تقلص في حجم هذه الجسيمات.

الكلمات المفتاحية

$KNbO_3$. $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$. المعالجة الحرارية في الحالة الصلبة. الأشعة السينية. تسوية ريتفالد . المجهر الإلكتروني بالمسح .

Abstract

This work has been dedicated to the synthesis of the ferroelectric powders with perovskite structure KNbO_3 and some compounds of the solid solution of substitution $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$ by the classic way of the chemistry (solid state reaction).

The spectrums of diffraction of RX of these compositions were treated and analyzed by appropriate software in order to identify the present phases in the elaborate powders. Index the reflective plans. Refine the parameters of stitch and at the end achieve a global refinement of the structure.

The gotten results showed the possibility of obtaining of the powders of potassium niobate (KNbO_3) by the solid state reaction from a mixture non stoichiometry of $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ calcined at 850° . The refinement of the structure by the Rietveld method shows a good crystallization of the phase in the orthorhombic system A_{mm2} .

By effects of substitution, and while using of the same way of preparation, the results gotten for the $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$ compounds show that the same symmetry remain accompany with a contraction in the stitch volume with the increase of the substitution rate that we correlated to the effect of size as the cations have the same load (+1).

The photographs gotten by the scanning electronic microscope (SEM) for (KNbO_3) phase show a geometric morphology of the particles formed of included size between 1.08 and $4.07\mu\text{m}$. For the $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$ compositions; the geometric morphology disappears, while the rate of substitution increase the size of the grains decreases.

Key words:

KNbO_3 , $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$, solid state reaction, DRX, SEM, EDAX, Rietveld refinement.

Résumé

Ce travail a été consacré à la synthèse des poudres ferroélectriques de structure pérovskite KNbO_3 et quelques composés de la solution solide de substitution $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$ par la voie classique de la chimie du solide (voie sèche).

Les spectres de diffraction de RX de ces compositions ont été traités et analysés par des logiciels appropriés afin d'identifier les phases formées dans les poudres élaborées. Indexer les plans réflecteurs. Affiner les paramètres de maille et en fin réaliser un affinement global de la structure.

Les résultats obtenus ont montré la possibilité d'obtention des poudres de niobate de potassium par réaction à l'état solide à partir d'un mélange non stoechiométrique du $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ calciné à 850° . L'affinement de la structure par la méthode de Rietveld a montré la bonne cristallisation de la phase dans le système orthorhombique $\text{Am}m2$.

Par des effets de substitution, et en utilisant la même voie de préparation, les résultats obtenus pour les composés $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$ avec $x=0.3, 0.8$ montrent que la même symétrie demeure avec une contraction du volume de la maille en augmentant le taux de substitution que nous l'attribuons à l'effet de taille comme les cations ont la même charge (+1)

Les photographies obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) de la phase KNbO_3 montrent une morphologie géométrique des grains formés de taille comprise entre 0.9 et $3\mu\text{m}$. Pour les compositions $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$; la morphologie géométrique disparaît en augmentant le taux de substitution et la taille des grains diminue. La microanalyse par rayons x a révélé une même composition des grains.

Mots clés :

KNbO_3 , $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$, réaction à l'état solide, DRX, MEB, EDAX, affinement Rietveld.

Résumé

Ce travail a été consacré à la synthèse des poudres ferroélectriques de structure pérovskite $KNbO_3$ et quelques composés de la solution solide de substitution $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ par la voie classique de la chimie du solide (voie sèche).

Les spectres de diffraction de RX de ces compositions ont été traités et analysés par des logiciels appropriés afin d'identifier les phases formées dans les poudres élaborées. Indexer les plans réflecteurs. Affiner les paramètres de maille et en fin réaliser un affinement global de la structure.

Les résultats obtenus ont montré la possibilité d'obtention des poudres de niobate de potassium par réaction à l'état solide à partir d'un mélange non stoechiométrique du $K_2CO_3 - Nb_2O_5$ calciné à 850° . L'affinement de la structure par la méthode de Rietveld a montré la bonne cristallisation de la phase dans le système orthorhombique A_{mm2} .

Par des effets de substitution, et en utilisant la même voie de préparation, les résultats obtenus pour les composés $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ avec $x=0.3, 0.8$ montrent que la même symétrie demeure avec une contraction du volume de la maille en augmentant le taux de substitution que nous l'attribuons à l'effet de taille comme les cations ont la même charge (+1)

Les photographies obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) de la phase $KNbO_3$ montrent une morphologie géométrique des grains formés de taille comprise entre 0.9 et $3\mu m$. Pour les compositions $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$; la morphologie géométrique disparaît en augmentant le taux de substitution et la taille des grains diminue. La microanalyse par rayons x a révélé une même composition des grains.

Mots clés :

$KNbO_3$, $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$, réaction à l'état solide, DRX, MEB, EDAX, affinement Rietveld.